

BEST AVAILABLE COPY



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 JUIL. 2001

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE


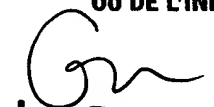
INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30  
<http://www.inpi.fr>

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE 25.08.2000 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0010973 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 25 AOUT 2000		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Alfred ELMALEH Chef du Département Brevets INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 et 4, avenue de Bois-Préau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX France	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) HISOMSEP-IB/SH			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCÉDE ASSOCIANT HYDROISOMERISATION ET SEPARATION AVEC UN ADSORBANT ZEOLITHIQUE A STRUCTURE MIXTE POUR LA PRODUCTION D'ESSENCES A HAUT INDICE D'OCTANE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme professionnel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	1 & 4, avenue de Bois-Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL-MALMAISON CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.52.60.00	
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 28.08.2000 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0010973</b>		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		ELMALEH	
Prénom		Alfred	
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 & 4, avenue de Bois-Préau	
	Code postal et ville	92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX France	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.52.62.72	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Rueil-Malmaison, le 23 août 2000		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alfred ELMALEH Chef du Département	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  L. GUICHET	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR**

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

0010973

**TITRE DE L'INVENTION :**

PROCEDE ASSOCIANT HYDROISOMERISATION ET SEPARATION AVEC UN ADSORBANT  
ZEOLITHIQUE A STRUCTURE MIXTE POUR LA PRODUCTION D'ESSENCES A HAUT INDICE  
D'OCTANE

**LE(S) SOUSSIGNÉ(S)**

Alfred ELMALEH  
Chef au Département Brevets  
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
1 et 4, avenue de Bois-Préau  
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX France

**DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

DUCREUX Olivier,  
demeurant 10, rue François Debergue - 78380 BOUGIVAL France

JOLIMAITRE Elsa,  
demeurant 11bis, rue Faidaerde - 75000 PARIS 11ème France

**NOTA :** A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

**INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE**  
**Département Brevets**

Rueil, le 23-08-00

**Alfred ELMALEH**  
Chef du Département

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
15, 17, 18, 20, 21 28, 29, 30				5-12-2000 6-04-2001	13 AVR. 2001 - V.M.

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

La présente invention concerne la production d'essence à haut indice d'octane par un procédé associant au moins une section d'hydroisomérisation et au moins une section de séparation par adsorption dans laquelle l'adsorbant est un solide zéolithique microporeux présentant une structure mixte avec des canaux de tailles distinctes.

5

Plus précisément, le procédé de l'invention permet d'obtenir une base essence à haut indice d'octane qui rentre dans la composition d'un pool essence.

La qualité d'une essence est en partie dépendante de son indice d'octane. Ainsi, du point de vue de l'indice d'octane, il est préférable que les hydrocarbures constituant l'essence soient  
10 les plus ramifiés possible comme le montrent les valeurs des indices d'octane recherche (RON) et indice d'octane moteur (MON) de différents composés hydrocarbonés (tableau ci-dessous).

Paraffines	nC8	nC7	mono C7	mono C6	di C6	di C5	tri C4	tri C5
RON	< 0	0	21-27	42-52	55-76	80-93	112	100-109
MON	< 0	0	23-39	23-39	56-82	84-95	101	96-100

15 Pour augmenter l'indice d'octane d'une essence, plusieurs techniques ont déjà été proposées. Dans un premier temps, les composés aromatiques, constituants principaux des essences de réformage, les isoparaffines produites par alkylation aliphatique ou isomérisation d'essences légères ont compensé la perte d'indice d'octane résultant de la suppression du plomb dans les  
20 essences, cette suppression étant due à la prise en compte de contraintes environnementales toujours plus drastiques. Par la suite, des composés oxygénés tels que le Méthyl Tertiobutyl Ether (MTBE) ou l'Ethyl Tertiobutyl Ether (ETBE) ont été introduits dans les carburants. Plus récemment, la toxicité reconnue de composés tels que les aromatiques, en particulier le benzène, les oléfines et les composés soufrés, ainsi que la volonté de diminuer la pression de  
25 vapeur des essences, ont entraîné la production d'essences reformulées. Par exemple, depuis le premier janvier 2000, les teneurs maximales en oléfines, composés aromatiques totaux et benzène dans les essences distribuées en France sont respectivement de 18 % vol., 42 % vol. et 1 % vol.

Les pools essences comprennent plusieurs composants. Les composants majoritaires sont  
30 l'essence de reformage, qui comprend habituellement entre 60 et 80% vol. de composés aromatiques, et les essences de FCC qui contiennent typiquement 35% vol. d'aromatiques mais apportent la majorité des composés oléfiniques et soufrés présents dans les pools essences. Les autres composants peuvent être les alkylats, sans composés aromatiques ni oléfiniques, les essences légères isomérisées ou non isomérisées, qui ne contiennent pas de

composés insaturés, les composés oxygénés tels le MTBE, et des butanes. Dans la mesure où les teneurs en aromatiques ne sont pas réduites en dessous de 35-40% vol., la contribution des réformats dans les pools essences restera importante, typiquement 40% vol. A l'inverse, une sévérisation accrue de la teneur maximale admissible en composés aromatiques à 20-25% vol. entraînera une diminution de l'utilisation du reformage, et par voie de conséquence la nécessité de valoriser les coupes C7-C10 de distillation directe par d'autres voies que le reformage.

Dans cette optique, la production d'isomères multibranchés à partir des heptanes et octanes faiblement branchés contenus dans les naphtas, au lieu de la production de toluène et de xylènes à partir de ces mêmes composés, apparaît comme une voie extrêmement prometteuse. Ceci justifie la recherche de systèmes catalytiques performants en isomérisation des heptanes (également appelée hydro-isomérisation lorsqu'elle est effectuée en présence d'hydrogène), des octanes et plus généralement des coupes C5-C8 et des coupes intermédiaires ainsi que la recherche de procédés permettant de recycler sélectivement à l'isomérisation (hydro-isomérisation) les composés de faible indice d'octane que sont les paraffines linéaires et monobranchées.

Afin de recycler sélectivement à l'hydroisomérisation les paraffines linéaires et monobranchées et de récupérer les paraffines multibranchées, à indice d'octane élevé, pour les introduire dans la composition d'un pool essence, il est nécessaire de procéder au moins à la séparation des paraffines multibranchées. Ainsi une unité de séparation, produisant au moins deux effluents distincts, l'un à indice d'octane élevé et l'autre de faible indice d'octane, et intégrée dans un procédé comprenant également au moins une unité d'hydroisomérisation permet d'effectuer le recyclage de l'effluent à faible indice d'octane vers l'unité d'hydroisomérisation, laquelle convertit les paraffines linéaires et monobranchées de faible indice d'octane en paraffines multibranchées à indice d'octane élevé.

La difficulté principale de mise en œuvre d'un tel procédé, associant des étapes d'hydroisomérisation et de séparation, est la séparation des paraffines multibranchées.

### Etat de la technique antérieure

Les techniques de séparation par adsorption, utilisant des tamis moléculaires sélectifs grâce à la dimension des pores accessibles, sont particulièrement adaptées à la séparation des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées. Les procédés de séparation par adsorption conventionnels peuvent résulter de mises en œuvre de type PSA (Pressure Swing Adsorption), TSA (Temperature Swing Adsorption), chromatographique (chromatographie

d'élution ou contre-courant simulé par exemple). Ils peuvent aussi résulter d'une combinaison de ces mises en œuvre. Ces procédés ont tous en commun de mettre en contact un mélange liquide ou gazeux avec un lit fixe d'adsorbant afin d'éliminer certains constituants du mélange qui peuvent être adsorbés. La désorption peut être réalisée par différents moyens. Ainsi, la

5 caractéristique commune de la famille des PSA est d'effectuer la régénération du lit par dépressurisation et dans certains cas par balayage à basse pression. Les procédés de type PSA sont décrits dans le brevet US-3-430 418 ou dans l'ouvrage plus général de Yang (« gas separation by adsorption processes », Butterworth Publishers, US, 1987). En général, les procédés de type PSA sont opérés de façon séquentielle et en utilisant alternativement tous

10 les lits d'adsorption. Ces PSA ont remporté de nombreux succès dans le domaine du gaz naturel, de la séparation des composés de l'air, de la production de solvant et dans différents secteurs du raffinage.

Les procédés TSA qui utilisent la température comme force motrice de désorption sont les

15 premiers à avoir été développés en adsorption. Le chauffage du lit à régénérer est assuré par une circulation de gaz préchauffé, en boucle ouverte ou fermée, en sens inverse de celui de l'étape d'adsorption. De nombreuses variantes de schémas (« gas separation by adsorption processes », Butterworth Publishers, US, 1987) sont utilisées en fonction des contraintes locales et de la nature du gaz employé. Cette technique de mise en œuvre est généralement

20 utilisée dans les procédés de purification (séchage, désulfuration de gaz et liquides, purification du gaz naturel ; US-4-770 676).

La chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide est une technique de séparation très efficace grâce à la mise en œuvre d'un très grand nombre d'étages théoriques (BE 891

25 522, Seko M., Miyake J., Inada K. ; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1979, 18, 263). Elle permet ainsi de tirer partie de sélectivités d'adsorption relativement faibles et de réaliser des séparations difficiles. Ces procédés sont fortement concurrencés par les procédés continus à lit mobile simulé ou contre courant simulé. Ces derniers ont connu un très fort développement dans le domaine pétrolier (US-A-3,636,121, US-A-3,997,620 et US-A-6,069,289). La

30 régénération de l'adsorbant fait appel à la technique de déplacement par un désorbant qui peut éventuellement être séparé par distillation de l'extract et du raffinat.

La séparation par adsorption des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées peut être effectuée par deux techniques différentes bien connues de l'homme de l'art : la

35 séparation par différence de thermodynamique d'adsorption, et la séparation par différence de cinétiques d'adsorption des espèces à séparer. Selon la technique utilisée, l'adsorbant choisi



aura des diamètres de pores différents. Les zéolithes, composées de canaux, sont des adsorbants de choix pour réaliser la séparation de telles paraffines.

Le terme diamètre de pore est conventionnel pour l'homme du métier. Il est utilisé pour définir de façon fonctionnelle la taille d'un pore en terme de taille de molécule capable d'entrer dans ce pore. Il ne désigne pas la dimension réelle du pore car celle-ci est souvent difficile à déterminer puisque souvent de forme irrégulière (c'est-à-dire non circulaire). D.W. Breck fournit une discussion sur le diamètre de pore effectif dans son livre intitulé *Zeolite Molecular Sieves* (John Wiley and Sons, New York, 1974) aux pages 633 à 641. Les sections des canaux des zéolithes étant des anneaux d'atomes d'oxygène, on peut également définir la taille des pores des zéolithes par le nombre d'atomes d'oxygène formant la section annulaire des anneaux, désigné par le terme « member rings » ou MR en anglais. Il est par exemple indiqué dans l'« Atlas of Zeolite Structure Types » (W.M. Meier et D.H. Olson, 4<sup>ème</sup> Edition, 1996) que les zéolithes de type structural FAU ont un réseau de canaux cristallins de 12 MR c'est à dire dont la section est constituée de 12 atomes d'oxygène. Cette définition est bien connue de l'homme de l'art et sera utilisée par la suite.

L'utilisation de procédés de séparation par adsorption pour fractionner des charges contenant des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées est bien connue et de nombreux brevets y font référence. Différents adsorbants sont préconisés dans ces brevets.

Dans le cas de la séparation dite « thermodynamique », l'adsorbant a un diamètre de pores supérieur au diamètre critique des molécules à séparer. Ainsi, quelques brevets décrivent la séparation des paraffines multibranchées des paraffines linéaires et monobranchées par adsorption thermodynamiquement sélective. Le brevet US-A-5 107 052 propose d'adsorber préférentiellement les paraffines multibranchées sur des zéolithes SAPO-5, AIPO-5, SSZ-24, MgAPO-5 ou MAPSO-5. Le brevet US-A-3 706 813 propose le même type de sélectivité sur des zéolithes X ou Y échangées au baryum. Le brevet US-A-6 069 289 propose au contraire d'utiliser des zéolithes ayant des sélectivités inversement proportionnelles au degré de branchement des paraffines, telles que les zéolithes beta, X ou Y échangées avec des cations alcalins ou alcalino-terreux, SAPO-31, MAPO-31. Toutes les zéolithes citées précédemment ont des diamètres de pores de 12 MR .

Dans le cas de la séparation dite « diffusionnelle », le pouvoir séparateur de l'adsorbant est dû à la différence de cinétique de diffusion des molécules à séparer dans les pores de la zéolithe. Dans le cas de la séparation des paraffines multibranchées des paraffines monobranchées et linéaires, on peut ainsi utiliser le fait que plus le degré de branchement est important, plus le diamètre cinétique de la molécule augmente, et donc plus la cinétique de

diffusion est faible. Pour que l'adsorbant puisse avoir un pouvoir de séparation, l'adsorbant doit avoir un diamètre de pore proche de celui des molécules à séparer, ce qui correspond aux zéolithes dont le diamètre des pores est de 10 MR. De nombreux brevets décrivent la séparation des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées par sélectivité  
5 diffusionnelle. Les brevets US-A-4 717 784, US-A-4 804 802, US-A-4 855 529 et US-A-4 982 048 utilisent des adsorbants de taille de canaux intermédiaires entre 8 et 10 MR, l'adsorbant préféré étant la ferrièreite. Le brevet US-A-4 982 052 préconise l'utilisation de la silicalite. Les brevets US-A-4 956 521, US-A-5 055 633 et US-A-5 055 634 décrivent l'utilisation de zéolithes possédant des pores de section elliptique de dimensions comprises entre 5,0 et 5,5 Å suivant  
10 le petit axe et environ 5,5 à 6,0 Å suivant le grand axe, et en particulier la ZSM-5 et sa forme désaluminée, la silicalite, ou de dimensions comprises entre 4.5 et 5,0 Å, et en particulier la ferrièreite, la ZSM-23 et la ZSM-11.

Les adsorbants zéolithiques proposés pour la séparation diffusionnelle des paraffines multibranchées présentent une structure homogène quant à leur taille de canaux et ne sont  
15 composés de canaux que de faible taille (8 à 10 MR), ce qui réduit considérablement leur capacité volumique d'adsorption. Ces matériaux qui pèchent notamment par leur faible capacité d'adsorption ne permettent pas d'obtenir une efficacité optimale de l'unité de séparation. Les performances d'un procédé associant à la fois hydroisomérisation et  
20 séparation par adsorption s'en trouvent donc inévitablement entravées.

### Résumé de l'invention

La présente invention est basée sur l'utilisation nouvelle d'adsorbants zéolithiques à structure  
25 mixte, composée de deux types de canaux de tailles distinctes, dans une section de séparation de paraffines multibranchées comprises dans une charge hydrocarbonée constituée d'une coupe comprise entre C5 et C8 et contenant notamment des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, ladite section de séparation étant intégrée dans un procédé comprenant également au moins une section d'hydroisomérisation. Ainsi, le  
30 procédé de l'invention est tel qu'il comprend au moins une section hydroisomérisation et au moins une section séparation de paraffines multibranchées fonctionnant par adsorption et contenant au moins un adsorbant zéolithique de structure mixte avec des canaux principaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (également appelés 10 MR) et des canaux secondaires dont l'ouverture est définie par un anneau à au moins 12 atomes  
35 d'oxygène (12 MR), les canaux à au moins 12 MR n'étant accessibles à la charge à séparer que par les canaux à 10 MR.

Les adsorbants zéolithiques visés par l'invention sont des zéolithes qui appartiennent avantageusement aux types structuraux EUO, NES et MWW. Les zéolithes NU-85 et NU-86 sont également particulièrement adaptées à la mise en œuvre du procédé de l'invention.

Dans une première version du procédé de l'invention, le procédé comprend au moins une section d'hydroisomérisation et au moins une section de séparation. La section d'hydroisomérisation comprend au moins un réacteur. La section séparation (composée d'une ou de plusieurs unités) produit deux flux, un premier flux riche en paraffines di- et tribranchées, éventuellement en naphènes et aromatiques qui constitue la base essence à haut indice d'octane et qui est envoyé au pool essence, un second flux riche en paraffines linéaires et monobranchées qui est recyclé à l'entrée de la section d'hydro-isomérisation.

Dans une autre version du procédé de l'invention, le procédé global comprend au moins deux sections d'hydroisomérisation et au moins une section de séparation. La section séparation (composée d'une ou de plusieurs unités) produit trois flux, un premier flux riche en paraffines di- et tribranchées, éventuellement en naphènes et aromatiques qui constitue une base essence à haut indice d'octane et qui est envoyé au pool essence, un second flux riche en paraffines linéaires qui est recyclé à l'entrée de la première section d'hydroisomérisation et un troisième flux riche en paraffines monobranchées qui est recyclé à l'entrée de la deuxième section. Deux types de mise en œuvre de cette version du procédé sont préférés : dans la première la totalité de l'effluent de la première section d'hydro-isomérisation traverse la deuxième section, dans la seconde les effluents des sections d'hydro-isomérisation sont envoyés vers la ou les sections de séparation.

Le procédé selon l'invention permet ainsi d'obtenir un pool essence à haut indice d'octane en incorporant dans ledit pool une base essence à haut indice d'octane issue de l'hydroisomérisation de coupes comprises entre C5 et C8, telles que les coupes C5-C8, C5-C6, C5-C7, C6-C8, C6-C7, C7-C8, C7, C8 etc

### Intérêt de l'invention

Les adsorbants zéolithiques utilisés dans la section séparation pour la mise en œuvre du procédé de l'invention présentent des propriétés adsorbantes nettement améliorées par rapport aux adsorbants de l'art antérieur, notamment en ce qui concerne la capacité d'adsorption elle-même. En effet, il a été découvert, de manière surprenante, que l'utilisation d'un adsorbant zéolithique présentant au moins deux types de canaux de tailles distinctes, des canaux principaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène et des canaux secondaires dont l'ouverture est définie par un anneau à au moins 12 atomes

d'oxygène, a un effet bénéfique sur les performances d'un procédé de séparation de paraffines multibranchées comprises dans une charge hydrocarbonée constituée d'une coupe comprise entre C5 et C8 et contenant notamment des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchée. L'adsorbant zéolithique utilisé dans la section séparation du procédé de l'invention allie une bonne sélectivité à une capacité d'adsorption optimale, permettant notamment d'assurer des gains de productivité par rapport aux adsorbants antérieurs. Il en résulte une meilleure rentabilité du procédé de l'invention par rapport aux autres procédés associant hydroisomérisation et séparation par adsorption avec les adsorbants antérieurs.

10 Le procédé de l'invention conduit à une amélioration du procédé de séparation associé au procédé d'hydroisomérisation. La combinaison de ces procédés concerne la valorisation des coupes légères comprenant des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques, aromatiques et oléfiniques ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 5 et 8, par hydroisomérisation et recyclage des paraffines de faible indice d'octane, c'est-à-dire des paraffines linéaires et monobranchées tandis que les paraffines multibranchées, d'indice d'octane élevé, séparées des paraffines linéaires et monobranchées, constituent une base essence qui est envoyée au pool essence. Ladite base permet d'augmenter l'indice d'octane du pool essence.

20 Le procédé selon l'invention vise à modifier le paysage de la production d'essence en diminuant la teneur en aromatiques tout en conservant un haut indice d'octane par l'envoi d'une charge constituée par une coupe C5-C8 (par exemple obtenue par distillation directe) ou toute coupe intermédiaire incluse entre C5 et C8, non plus vers des unités de reformage et d'hydro-isomérisation des paraffines C5-C6, mais vers au moins une section d'hydroisomérisation qui convertit les paraffines linéaires ( $nC_x$ ,  $x=5$  à 8) en paraffines branchées et éventuellement les paraffines monobranchées ( $monoC_{(x-1)}$ ) en paraffines di- et tribranchées ( $diC_{(x-2)}$  ou  $triC_{(x-3)}$ ).

#### Description détaillée de l'invention

30 Le procédé de production d'une base essence à haut indice d'octane selon l'invention met en œuvre au moins une section hydroisomérisation et au moins une section séparation fonctionnant par adsorption et contenant au moins un adsorbant zéolithique. La section séparation intégrée dans le procédé de l'invention est conçue de manière à séparer les paraffines multibranchées des paraffines linéaires et monobranchées, contenues dans une charge constituée d'une coupe comprise entre C5 et C8. Ladite section de séparation de paraffines multibranchées produit ainsi au moins deux effluents, un premier effluent à indice d'octane élevé, riche en paraffines dibranchées, tribranchées et éventuellement en composés

naphténiques et/ou aromatiques, et un second effluent à indice d'octane faible et riche en paraffines linéaires et monobranchées. Selon l'invention, les paraffines linéaires et monobranchées sont recyclées vers la section hydroisomérisation de manière à les convertir en des composés ayant un meilleur indice d'octane. Généralement, la section hydroisomérisation convertit les paraffines linéaires en paraffines monobranchées et les paraffines monobranchées en paraffines multibranchées.

Dans tout ce qui suit, on entend par paraffines multibranchées des paraffines présentant au moins deux ramifications. Selon l'invention, les paraffines multibranchées incluent donc les paraffines dibranchées.

Le procédé de l'invention se caractérise en ce que ledit adsorbant, dans la section séparation, présente une structure mixte avec des canaux principaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (également appelés 10 MR) et des canaux secondaires dont l'ouverture est définie par un anneau à au moins 12 atomes d'oxygène (12 MR), les canaux à au moins 12 MR n'étant accessibles que par l'intermédiaire des canaux à 10 MR. On rappelle que les canaux à 10 MR, respectivement à 12 MR, peuvent schématiquement être représentés par une succession continue d'anneaux, chaque anneau étant constitué de 10, respectivement 12, atomes d'oxygène. L'invention n'est nullement limitée à l'utilisation d'un adsorbant zéolithique présentant des canaux ayant un nombre spécifique d'anneaux. En particulier, on ne sort pas du cadre de l'invention si le procédé de séparation de paraffines multibranchées est mis en œuvre avec un adsorbant présentant des canaux à 10 MR restreints à un seul anneau. Ces adsorbants zéolithiques peuvent présenter une structure mono-, bi- ou tridimensionnelle.

Selon l'invention, l'adsorbant zéolithique adsorbe préférentiellement les paraffines linéaires, dans une moindre mesure les paraffines monobranchées et enfin de façon minoritaire les paraffines multibranchées, les composés naphténiques et aromatiques.

Dans un contexte de réduction de la teneur en aromatiques des essences, la charge traitée dans le procédé selon l'invention est constituée d'une coupe comprise entre C5 et C8 telles que les coupes C5-C8, C5-C6, C5-C7, C6-C8, C6-C7, C7-C8, C7, C8 etc issues de la distillation atmosphérique du pétrole brut, d'une unité de réformage (réformat léger) ou d'une unité de conversion (naphta d'hydrocracking par exemple). Dans la suite du texte, cet ensemble de charges possibles sera désigné par les termes « coupes C5-C8 et coupes intermédiaires ». Elle est composée principalement de paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, de composés naphténiques tels que les diméthylcyclopentanes, de composés aromatiques tels que le benzène ou le toluène et éventuellement de composés oléfiniques.

La charge introduite dans le procédé selon l'invention comprend au moins un alcane qui va être isomérisé pour former au moins un produit de degré de ramification plus important. La charge peut notamment contenir du normal pentane, du 2-méthylbutane, du néopentane, du normal hexane, du 2-méthylpentane, du 3-méthylpentane, du 2,2-diméthylbutane, du 2,3-diméthylbutane, du normal heptane, du 2-méthylhexane, du 3-méthylhexane, du 2,2-diméthylpentane, du 3,3-diméthylpentane, du 2,3-diméthylpentane, du 2,4-diméthylpentane, du 2,2,3-triméthylbutane, du normal octane, du 2-méthylheptane, du 3-méthylheptane, du 4-méthylheptane, du 2,2-diméthylhexane, du 3,3-diméthylhexane, du 2,3-diméthylhexane, du 3,4-diméthylhexane, du 2,4-diméthylhexane, du 2,5-diméthylhexane, du 2,2,3-triméthylpentane, du 2,3,3-triméthylpentane, du 2,3,4-triméthylpentane. Dans la mesure où la charge provient des coupes C5-C8 et/ou des coupes intermédiaires obtenues après distillation atmosphérique, elle peut de plus contenir des alcanes cycliques, tels les diméthylcyclopentanes, des hydrocarbures aromatiques (tels que benzène, toluène, xylènes) ainsi que d'autres hydrocarbures C9+ (c'est-à-dire des hydrocarbures contenant au moins 9 atomes de carbone) en quantité moindre. Les charges constituées des coupes C5-C8 et coupes intermédiaires d'origine réformat peuvent de plus contenir des hydrocarbures oléfiniques, en particulier lorsque les unités reformage sont opérées à basse pression.

La teneur en paraffines (P) dépend essentiellement de l'origine de la charge, c'est à dire de son caractère paraffinique ou naphténiq ue et aromatique, parfois mesuré par le paramètre N+A (somme de la teneur en naphtés (N) et de la teneur en aromatiques (A)), ainsi que de son point initial de distillation, c'est-à-dire de la teneur en C5 et C6 dans la charge. Dans les naphtas d'hydrocracking, riches en composés naphténiq ues, ou les réformats légers, riches en composés aromatiques, la teneur en paraffines dans la charge sera en général faible, de l'ordre de 30% poids. Dans les coupes C5-C8 et coupes intermédiaires (comme par exemple C5-C6, C5-C7, C6-C8, C6-C7, C7-C8... ) de distillation directe, la teneur en paraffines varie entre 30 et 80% poids, avec une valeur moyenne de 55-60% poids. Conformément à l'invention, le gain en octane est d'autant plus important que la teneur en paraffines de la charge est plus élevée.

Dans le cas d'une charge C5-C8 ou d'une charge composée de coupes intermédiaires issue de la distillation atmosphérique, obtenue par exemple en tête de splitter de naphta, la fraction lourde correspondante du naphta pourra alimenter une section de réformage catalytique. Dans ce cas, l'installation d'une section d'hydro-isomérisation de ces coupes entraînera une diminution du taux de charge de la section de réformage, qui pourra continuer à traiter la fraction lourde C8+ du naphta.

L'effluent de la section d'hydro-isomérisation peut contenir les mêmes types d'hydrocarbures que ceux décrits précédemment, mais leurs proportions respectives dans le mélange conduit à des indices d'octane RON et MON plus élevés que ceux de la charge.

5 La charge introduite dans le procédé de l'invention et contenant des paraffines comprenant de 5 à 8 atomes de carbone est en général de faible indice d'octane. Le procédé selon l'invention consiste notamment à augmenter l'indice d'octane de ladite charge sans augmenter sa teneur en aromatiques en mettant en œuvre au moins une section d'hydro-isomérisation et au moins un section séparation fonctionnant par adsorption.

10

L'indice d'octane de l'effluent du procédé de l'invention varie en fonction de la nature de la charge introduite, et en particulier en fonction de la nature de la coupe. Pour une coupe C5-C6 issue de la distillation du pétrole brut, des valeurs typiques du RON et MON de la base essence en sortie du procédé de l'invention sont de l'ordre respectivement de 93 et 89. Une  
15 base essence comprenant dans sa composition une telle base essence présente donc un indice d'octane élevé.

Selon l'invention, la section séparation contient un ou plusieurs adsorbants, au moins un des  
20 adsorbants étant un solide zéolithique ayant une structure mixte dont le réseau microporeux présente à la fois des canaux principaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (également appelés 10 MR) et des canaux secondaires dont l'ouverture est définie par un anneau à au moins 12 atomes d'oxygène (12 MR), lesdits canaux principaux et secondaires étant disposés de telle manière que l'accès aux canaux secondaires d'au moins  
25 12 MR ne soit possible que par l'intermédiaire des canaux principaux à 10 MR.

Ces différents adsorbants ont des tailles de canaux telles que chacun des isomères des coupes C5-C8 ou des coupes intermédiaires peut être adsorbé. La cinétique de diffusion de ces isomères dans les canaux à 10 MR est cependant suffisamment différente pour être mise  
30 à profit.

Conformément à l'invention, une sélectivité diffusionnelle optimale est obtenue en freinant l'entrée des molécules multibranchées par l'intermédiaire des canaux à 10 MR et une capacité d'adsorption optimale est obtenue par la présence des canaux à au moins 12 MR.

35 Il va de soi que la section séparation intégrée dans le procédé de l'invention est fondée sur la différence de cinétique d'adsorption des espèces à séparer et exploite ainsi les caractéristiques de la séparation dite « diffusionnelle ».

Les canaux à au moins 12 MR peuvent être soit de simples poches latérales (ou encore appelés par l'homme de l'art « side pockets ») (cf. figure 3) soit former des segments poreux perpendiculaires aux canaux à 10 MR, tels que ces segments ne soient accessibles que par les canaux à 10 MR (cf. figure 4).

5

Les adsorbants utilisés dans la section séparation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention contiennent avantageusement du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium et le bore, de préférence l'aluminium et le bore. La teneur en silice de ces adsorbants peut être variable. Les adsorbants les plus adaptés à ce type de séparation sont ceux qui présentent des teneurs en silice élevées. Le rapport molaire Si/T est de préférence au moins égal à 10.

10

Lesdits adsorbants microporeux peuvent être sous forme acide, c'est à dire contenant des atomes d'hydrogène, ou préférentiellement échangés avec des cations alcalins ou alcalino-terreux.

15

Il est avantageux de mélanger aux adsorbants zéolithiques des zéolithes de type structural LTA, telles que celles décrites dans le brevet US-A-2 882 243, préférentiellement la zéolithe A. Dans la plupart de leurs formes cationiques échangées, notamment sous la forme calcium, ces zéolithes présentent un diamètre de pore de l'ordre de 5Å et possèdent de fortes capacités pour adsorber les paraffines linéaires. Mélangées avec des adsorbants zéolithiques ayant une structure telle que définie précédemment, elles peuvent permettre d'accentuer la séparation des fronts d'élution et donc permettre d'obtenir une meilleure pureté en chacun des flux enrichis obtenus.

25

Avantageusement, les adsorbants zéolithiques mis en œuvre dans le procédé de l'invention sont des zéolithes de type structural EUO, NES et MWW. Des exemples de zéolithes incluses dans ces familles sont les zéolithes EU-1 (EP-A-42 226), ZSM-50 (US-A-4 640 829), TPZ-3 (US-A-4 695 667), NU-87 (EP-A-378 916), SSZ-37 (US-A-5 254 514), MCM-22, ERB-1 (EP-A-293 032), ITQ-1 (US-A- 004 941), PSH-3 (US-A-4 439 409), et SSZ-25 (EP-A-231 860). Les zéolithes NU-85 (US-A-5 385 718 et EP-A-462 745) et NU-86 (EP-A-463 768), qui ne possèdent pas de type structural déterminé, sont également avantageusement utilisées dans le procédé de l'invention.

30

Les zéolithes de type structural EUO (EU-1, ZSM-50, TPZ-3) ont un réseau poreux mono-dimensionnel. Les canaux principaux ont des ouvertures de 10 MR, et ils sont pourvus de

35



poches latérales correspondant à une ouverture de 12 MR. La configuration de ces zéolithes de type structural EUO est celle présentée sur la figure 3.

Les zéolithes du type structural NES (NU-87 et SSZ-37) présentent un réseau bidimensionnel  
 5 interconnecté. Elles possèdent dans une direction des canaux à 10 MR, reliés entre eux par des segments poreux de 12 MR, perpendiculaires aux canaux à 10 MR. Les canaux à 12 MR ne sont donc accessibles que par les canaux à 10 MR. La configuration de ces zéolithes du type structural NES est celle présentée sur la figure 4.

Il convient de préciser que la zéolithe NU-85 est une intercroissance des zéolithes NU-87 et  
 10 EU-1 : chaque cristal de NU-85 comprend des bandes discrètes de NU-87 et EU-1, lesdites bandes présentant pratiquement entre elles une continuité du réseau cristallin.

La zéolithe NU-86 a un réseau poreux tridimensionnel. Dans une des dimensions se trouvent des canaux à 11 atomes d'oxygène (11 MR). Dans les deux autres dimensions se trouvent  
 15 des canaux à 12 atomes d'oxygène avec des restrictions à 10. Les canaux à 12 MR ne sont accessibles que par les canaux à 10 MR. La configuration de la zéolithe NU-86 est celle présentée sur la figure 3.

Les zéolithes de type structural MWW (MCM-22, ERB-1, ITQ-1, PSH-3, SSZ-25) ont un réseau  
 20 bidimensionnel non-interconnecté. Un des réseaux poreux est constitué de canaux de 10 MR, et le second de canaux de 12 MR reliés entre eux par des canaux de 10 MR, de telle manière que l'accès aux canaux de 12 MR ne puisse avoir lieu qu'à travers les canaux de 10 MR. La configuration de ces zéolithes de type structural MWW est celle présentée sur la figure 3.

25 Tout autre adsorbant zéolithique présentant des canaux principaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène et des canaux secondaires dont l'ouverture est définie par un anneau comptant plus de 12 atomes d'oxygène, les canaux secondaires étant accessibles à la charge à séparer uniquement par les canaux principaux, convient pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

30 Plusieurs versions et modes de réalisation du procédé sont possibles suivant le nombre et l'agencement des différentes sections d'hydro-isomérisation ou de séparation et des différents recyclages.

35 Pour toutes les versions et modes de réalisation du procédé selon l'invention, la ou les sections de séparation par adsorption mettant en œuvre un ou plusieurs adsorbants séparent les paraffines multibranchées des paraffines normales et monobranchées, les paraffines

normales et monobranchées étant ensuite recyclées. Selon les variantes du procédé, la section séparation peut être disposée en amont ou en aval de la section d'hydro-isomérisation. La section séparation intégrée dans le procédé de la présente invention peut utiliser les techniques de séparation par adsorption bien connues de l'homme de l'art telles que le PSA (Pressure Swing Adsorption), le TSA (Temperature Swing Adsorption), et les procédés chromatographiques (chromatographie d'élution ou contre-courant simulé par exemple) ou résulter d'une combinaison de ces techniques. La section séparation peut aussi bien fonctionner en phase liquide qu'en phase gazeuse. De plus, généralement plusieurs unités de séparation (de deux à quinze) sont utilisées en parallèle et alternativement pour conduire à une section fonctionnant de façon continue alors que par nature elle est discontinue.

Les conditions opératoires de la section séparation dépendent du ou des adsorbants considérés, ainsi que du degré de pureté en chacun des flux désiré. Elles sont comprises entre 50°C et 450°C pour la température et de 0,01 à 7 MPa pour la pression. Plus précisément, si la séparation est effectuée en phase liquide, les conditions de séparation sont : 50°C à 250°C pour la température et 0,1 à 7 MPa, de préférence de 0,5 à 5 MPa, pour la pression. Si ladite séparation est effectuée en phase gazeuse, ces conditions sont : 150°C à 450°C pour la température et 0,01 à 7 MPa, de préférence de 0,1 à 5 MPa, pour la pression.

Dans une première version préférée du procédé (figures 1A et 1B pour les variantes 1a et 1b), la section d'hydro-isomérisation 2 comprend au moins un réacteur. La section séparation 4 fonctionnant par adsorption, constituée d'au moins une unité, produit deux flux, un premier flux, à haut indice d'octane, riche en paraffines di- et tribranchées, éventuellement en naphènes et aromatiques (flux 8 pour la variante 1a et 18 pour la variante 1b), qui constitue une base essence à haut indice d'octane et peut être envoyé au pool essence, un second flux riche en paraffines linéaires et monobranchées qui est recyclé (7 pour la variante 1a et 9 pour la variante 1b) à l'entrée de la section d'hydro-isomérisation 2. Par « recyclé », on entend aussi bien la première introduction que la réintroduction dans la section hydroisomérisation des paraffines linéaires et monobranchées, comme il est explicité ci-dessous suivant que ladite section séparation est disposée en amont ou en aval de la section hydroisomérisation.

Dans la variante 1a, la section hydro-isomérisation 2 précède la section séparation 4 alors que c'est l'inverse dans la variante 1b. En conséquence dans la variante 1a, seules les paraffines linéaires et monobranchées sont recyclées vers la section d'hydro-isomérisation (flux 7). Dans la variante 1b, la totalité de l'effluent 10 de la section d'hydro-isomérisation 2 est recyclée vers la section séparation 4. Ledit effluent contient donc des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées. Les conditions de fonctionnement de cette variante du procédé sont en particulier choisies pour minimiser le craquage des paraffines di- et tribranchées contenant

plus de 7 atomes de carbone. De plus, dans le cas où la charge du procédé inclut la coupe C5, le procédé de recyclage des paraffines linéaires et monobranchées peut éventuellement comprendre un déisopentaniseur, disposé en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et/ou de séparation. Il peut notamment être placé sur la charge 1, entre les sections séparation et hydro-isomérisation (flux 6 et 9) ou sur les flux recyclés 7 et 10. De préférence, l'isopentane peut en effet être éliminé dans la mesure où il n'est pas isomérisé en un degré de branchement plus élevé dans les conditions de fonctionnement de la section hydro-isomérisation.

Il peut ainsi être éventuellement intéressant d'ajouter un dépentaniseur ou la combinaison d'un dépentaniseur et d'un déisopentaniseur sur au moins l'un quelconque des flux 1, 6, 9, 7 ou 10. L'isopentane, le pentane ou le mélange de ces deux corps ainsi retirés de la charge, peuvent avantageusement servir d'éluant pour la section séparation. L'isopentane peut aussi éventuellement être envoyé directement vers le pool essence du fait de son bon indice d'octane.

De la même façon, lorsque la coupe ne contient pas de C5 mais contient des C6, un déisohexaniseur peut éventuellement être placé sur au moins l'un quelconque des flux 1, 6, 7, 9 ou 10 (figures 1A et 1B). L'isohexane ainsi récupéré peut servir d'éluant pour la section séparation par adsorption. De préférence, l'isohexane n'est pas envoyé vers le pool essence du fait de son indice d'octane trop faible et doit en conséquence être séparé des flux 8 ou 18 de haut indice d'octane.

D'une façon générale, il peut être intéressant de préparer par distillation de la charge une ou plusieurs fractions légères, qui peuvent servir d'éluant pour la section de séparation. Cette utilisation d'une partie de la charge dans la section de séparation constitue une très bonne intégration de ladite section séparation. Toutefois cette section peut aussi utiliser d'autres composés. En particulier, les paraffines légères telles que le butane et l'isobutane peuvent être avantageusement utilisées, car elles sont aisément séparables des paraffines plus lourdes par distillation.

Enfin, lorsque la section séparation est disposée en amont de la section d'hydro-isomérisation (variante 1b), la quantité de composés naphéniques et aromatiques traversant la section d'hydroisomérisation est moindre que dans la configuration inverse (variante 1a). Ceci limite la saturation des composés aromatiques contenus dans les coupes C5 à C8 d'où une consommation moindre d'hydrogène dans la section d'hydro-isomérisation. De plus, dans la variante 1b, les volumes des flux traversant la section d'hydro-isomérisation sont diminués par

rapport à la variante 1a, ce qui permet une réduction de la taille de cette section, et une minimisation de la quantité de catalyseur nécessaire.

Dans une seconde version préférée du procédé (figures 2.1A, 2.1B, 2.2A, 2.2B, 2.2C, 2.2D modes de réalisation 2.1 et 2.2; variantes 2.1a et b ; 2.2 a, b, c et d), la réaction d'hydro-isomérisation est réalisée en au moins deux sections distinctes, comprenant chacune au moins un réacteur (sections 2 et 3). La charge est fractionnée en trois flux dans au moins une section séparation fonctionnant par adsorption (sections 4 et éventuellement 5), comprenant au moins une unité, pour conduire à la production d'un premier flux riche en paraffines di- et tribranchées, éventuellement en naphthènes et aromatiques, d'un second flux riche en paraffines linéaires et d'un troisième flux riche en paraffines monobranchées. L'effluent riche en paraffines linéaires est recyclé vers la section d'hydro-isomérisation 2 et l'effluent riche en paraffines monobranchées est recyclé vers la section d'hydro-isomérisation 3.

Dans un premier mode de réalisation (2.1) de la deuxième version du procédé, la totalité de l'effluent sortant de la première section d'hydro-isomérisation 2 est envoyée à la deuxième section d'hydro-isomérisation 3. Ce mode de réalisation comporte deux variantes dans lesquelles la section séparation, composée d'une ou éventuellement de plusieurs unités, est située en aval (variante 2.1a) ou en amont (variante 2.1b) de la section d'hydro-isomérisation.

Dans la variante 2.1a (fig 2.1A), la charge fraîche (flux 1) contenant des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, ainsi que des composés naphthéniques et aromatiques, est mélangée au recyclage des paraffines linéaires en provenance de la section de séparation 4 (flux 10). Le mélange résultant 33 est envoyé à la première section d'hydro-isomérisation 2 qui convertit une partie des paraffines linéaires en paraffines monobranchées et une partie des paraffines monobranchées en paraffines multibranchées. L'effluent (flux 6) sortant de la section d'hydro-isomérisation 2 est mélangé au recyclage 9, riche en paraffines monobranchées et en provenance de la section de séparation 4, puis le mélange est envoyé à la section d'hydro-isomérisation 3. L'effluent 7 de la section 3 est envoyé à la section de séparation 4. Dans cette section 4, un procédé de séparation en trois flux est mis en oeuvre pour conduire à la production de trois effluents riches soit en paraffines linéaires (10), soit en paraffines monobranchées (9), soit en paraffines multibranchées, composés naphthéniques et aromatiques (8). L'effluent (8) riche en paraffines multibranchées ainsi qu'en composés naphthéniques et aromatiques présente un indice d'octane élevé, il constitue une base essence à haut indice d'octane et peut être envoyé au pool essence. Le procédé de l'invention conduit à la production d'une essence riche en paraffines multibranchées d'indice d'octane élevé.

Dans la variante 2.1b (fig. 2.1B), la charge fraîche (flux 1) contenant des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, naphtés et composés aromatiques est mélangée au flux 14 issu de la section d'hydro-isomérisation 3, puis le mélange résultant 23 est envoyé dans la section de séparation 4 dans laquelle la charge est fractionnée en trois flux conduisant à la production de trois effluents riches, soit en paraffines linéaires (11), soit en paraffines monobranchées (12), soit en paraffines multibranchées, composés naphtéiques et aromatiques (18). L'effluent (11) riche en paraffines linéaires est envoyé à la section d'hydroisomérisation 2. L'effluent (18) riche en paraffines multibranchées ainsi qu'en composés naphtéiques et aromatiques présente un indice d'octane élevé. Ledit effluent (18) constitue donc une base essence à haut indice d'octane et peut être envoyé au pool essence. La section d'hydroisomérisation 2 convertit une partie des paraffines linéaires en paraffines monobranchées et en paraffines multibranchées. A l'effluent (13) issu de la section 2, on ajoute le flux riche en paraffines monobranchées (12) en provenance de la section de séparation 4. L'ensemble est envoyé à la deuxième section d'hydroisomérisation 3 (fig. 2.1B).

Les avantages des configurations des variantes 2.1a et 2.1b sont multiples. Ces configurations permettent en effet, de faire fonctionner les deux sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 à des températures différentes et des VVH différentes de façon à minimiser le craquage des paraffines dibranchées et tribranchées, ce qui est particulièrement important pour les coupes considérées. Elles permettent de plus de minimiser la quantité de catalyseur dans la section 2 en ne recyclant à cette section que les paraffines linéaires, ce qui permet par ailleurs de travailler à température plus élevée. La section 3, alimentée majoritairement en paraffines monobranchées, opère par contre à plus basse température ce qui améliore le rendement en paraffines di- et tribranchées du fait de l'équilibre thermodynamique plus favorable dans ces conditions, tout en limitant le craquage des paraffines multibranchées, défavorisé aux basses températures.

Lorsque la section séparation, composée d'une ou de plusieurs unités, est disposée en amont de la section d'hydro-isomérisation (variante 2.1b), la quantité de composés naphtéiques et aromatiques traversant la section d'hydro-isomérisation est moindre que dans la configuration inverse (variante 2.1a). Ceci limite la saturation des composés aromatiques contenus dans la coupe C5-C8 ou dans les coupes intermédiaires, d'où une consommation moindre d'hydrogène dans le procédé.

Dans le cas où la charge comprend la coupe C5, le procédé selon l'invention dans son mode de réalisation 2.1 (variantes 2.1a et 2.1b) peut éventuellement comprendre un déisopentaniseur disposé en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et/ou de

séparation. En particulier, ce déisopentaniseur peut être placé sur le flux 1 (charge), entre les deux sections d'hydro-isomérisation (flux 6 pour la variante 2.1a et flux 13 pour la variante 2.1b), après la section d'hydro-isomérisation (flux 7 ou 14), après la section de séparation sur le flux riche en paraffines monobranchées (flux 9 ou 12). De préférence, l'isopentane peut éventuellement ici encore être éliminé dans la mesure où il n'est pas isomérisé en un degré de 5  
branchement plus élevé dans les conditions de fonctionnement de la section hydro-isomérisation. L'isopentane peut éventuellement servir d'éluant pour la section séparation. Il peut aussi éventuellement être envoyé directement vers le pool essence du fait de son bon indice d'octane. Il peut éventuellement être intéressant de placer un dépentaniseur sur au 10  
moins l'un quelconque des flux 1, 6, 7, 10 (fig. 2.1A) ou 1, 11, 13 et 14 (fig. 2.1B). La combinaison d'un déisopentaniseur et d'un dépentaniseur est également éventuellement possible. Le pentane ou le mélange de pentane et d'isopentane ainsi séparés peuvent éventuellement servir d'éluant pour la section séparation par adsorption. Dans ce dernier cas, le pentane ne peut être envoyé vers le pool essence du fait de son faible indice d'octane. Il 15  
doit en conséquence être séparé des flux 8 et 18 d'indice d'octane élevé.

De la même façon, lorsque la coupe ne contient pas de C5 mais contient des C6, un déisohexaniseur peut éventuellement être placé sur au moins l'un des flux 1, 6, 7, 9 pour la variante 2.1a (fig. 2.1A) et 1, 13, 14 et 12 pour la variante 2.1b (fig. 2.1B). L'isohexane ainsi 20  
récupéré peut servir d'éluant pour la section séparation par adsorption. L'isohexane ne peut cependant pas être envoyé vers le pool essence du fait de son indice d'octane trop faible et doit en conséquence être séparé des flux 8 et 18 (fig. 2.1A et 2.1B) de haut indice d'octane.

D'une façon générale, il peut être intéressant de préparer par distillation de la charge une ou 25  
plusieurs fractions légères, qui peuvent servir d'éluant pour la section séparation.

Ces utilisations d'une partie de la charge dans la section de séparation constituent une très bonne intégration de ladite section séparation. Toutefois cette section peut aussi utiliser d'autres composés. En particulier, les paraffines légères comme le butane et l'isobutane sont 30  
intéressantes puisque facilement séparables des paraffines plus lourdes par distillation.

Un second mode de réalisation (2.2) de la version 2 du procédé de l'invention est tel que les effluents des sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 sont envoyés vers la ou les sections de 35  
séparation 4 et 5. Ce mode de réalisation peut être découpé selon quatre variantes 2.2a, 2.2b, 2.2c et 2.2d. Les variantes 2.2a et 2.2b (fig. 2.2A et 2.2B) correspondent au cas où le procédé comprend au moins deux sections séparation permettant d'effectuer deux types de séparation différents c'est-à-dire de séparer les paraffines linéaires et les paraffines monobranchées dans deux sections distinctes. Dans les variantes 2.2c et 2.2d (fig. 2.2C et 2.2D), la section

séparation peut être constituée d'une ou plusieurs unités. Les variantes 2.2a, 2.2b, 2.2c et 2.2d présentent une optimisation dans l'assemblage des sections séparations et hydro-isomérisation puisqu'elles permettent notamment d'éviter le mélange des flux à hauts indices d'octane avec la charge de faible indice.

5

La variante 2.2a comporte les étapes suivantes :

La charge fraîche (flux 1, figure 2.2A) contenant des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, naphthènes et composés aromatiques est mélangée à l'effluent (9) riche en paraffines linéaires provenant de la section de séparation 4, puis le mélange résultant 33 est  
10 envoyé à la section d'hydroisomérisation 2 qui convertit une partie des paraffines linéaires en paraffines monobranchées et une partie des paraffines monobranchées en paraffines multibranchées. L'ensemble sortant de la section d'hydro-isomérisation 2 est envoyé dans la section de séparation 4. Ladite section de séparation 4 conduit à la production de deux effluents respectivement riches en paraffines linéaires (9) et en paraffines monobranchées,  
15 multibranchées, composés naphthéniques et aromatiques (7). L'effluent (7) est mélangé au flux (12) riche en paraffines monobranchées issu de la section de séparation 5, puis envoyé à la section d'hydroisomérisation 3. La section d'hydro-isomérisation 3 convertit une partie des paraffines monobranchées en paraffines multibranchées. L'ensemble (flux 11) sortant de la section d'hydro-isomérisation 3 est envoyé dans la section de séparation 5. Dans ladite  
20 section, un procédé de séparation en deux flux est mis en oeuvre pour conduire à la production de deux effluents, l'un riche en paraffines monobranchées (12), l'autre riche en paraffines multibranchées (8). L'effluent 8 (fig. 2.2A) riche en paraffines di- et tribranchées ainsi qu'en composés naphthéniques et aromatiques présente un haut indice d'octane, il constitue une base essence à haut indice d'octane et peut être envoyé au pool essence.

25

La variante 2.2b diffère de la variante 2.2a par le fait que les sections de séparation 4 et 5 (fig. 2.2B) sont placées avant les sections d'hydroisomérisation 2 et 3. Dans cette configuration, la charge 1 est mélangée à l'effluent (17) issu de la section d'hydro-isomérisation 2, puis le mélange résultant (23) est envoyé à la section de séparation 4. Ladite section produit deux  
30 flux respectivement riches en paraffines linéaires (16) et en paraffines monobranchées et multibranchées (13).

35

Le flux (16) est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 2 pour produire l'effluent (17). L'effluent (13) est mélangé au flux (15) issu de la section d'hydro-isomérisation 3, puis le mélange est envoyé vers la section de séparation 5. Ladite section produit deux effluents, l'un riche en paraffines monobranchées (14), qui est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 3, l'autre riche en paraffines multibranchées, composés naphthéniques et aromatiques (18), qui

présente un haut indice d'octane et constitue une base essence à haut indice d'octane. L'effluent (18) peut donc être envoyé au pool essence.

5 Dans la variante 2.2c (fig. 2.2C) la section de séparation 4 est constituée d'une ou de plusieurs unités, et est située entre deux sections d'hydro-isomérisation (2 et 3). Dans cette configuration, la charge 1 est mélangée à l'effluent riche en paraffines linéaires issu de la section de séparation 4, et le mélange résultant 33 est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 2. Celui-ci produit un effluent (19) d'indice d'octane supérieur à celui de la charge. Cet effluent (19) est mélangé à l'effluent (22) issu de la section d'hydro-isomérisation 10 3, puis l'ensemble est envoyé vers la section séparation 4. Cette section produit trois flux (20, 21 et 28). Le flux (21) riche en paraffines monobranchées est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 3 qui convertit ces paraffines en des degrés de branchement plus élevés. Le flux (28), riche en paraffines multibranchées, composés naphéniques et aromatiques, présente un haut indice d'octane et constitue une base essence à haut indice d'octane. L'effluent (28, fig. 15 2.2C)) peut donc être envoyé au pool essence.

Dans la variante 2.2d (fig. 2.2D), la section de séparation qui est constituée d'une ou de plusieurs unités, est placée en amont des deux sections d'hydro-isomérisation. Dans cette configuration, la charge 1 est mélangée avec les flux recyclés (25) et (27) issus 20 respectivement des sections d'hydro-isomérisation 2 et 3. Le flux (23) résultant est envoyé vers la section de séparation 4. Celui-ci produit trois effluents (24), (26) et (38). Le flux (24), riche en paraffines linéaires, est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 2 qui convertit ces paraffines en des degrés de branchement plus élevés. Le flux (26), riche en paraffines monobranchées est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 3 qui convertit également ces 25 paraffines en des degrés de branchement plus élevés. Le flux (38) riche en paraffines multibranchées, composés aromatiques et naphéniques, présente un haut indice d'octane et constitue une base essence à haut indice d'octane. L'effluent (38, fig. 2.2D) peut donc être envoyé au pool essence.

30 Les avantages du mode de mise en oeuvre 2.2 sont multiples. Elle permet, comme pour le mode de mise en oeuvre 2.1, de faire fonctionner les réacteurs des sections d'hydro-isomérisation à des températures différentes et des VVH différentes de façon à minimiser le craquage des paraffines di- et tribranchées. Elle conduit de plus à minimiser la quantité de catalyseur en recyclant à la section hydroisomérisation 2 uniquement les paraffines linéaires, 35 ce qui permet de travailler à température plus élevée et donc de minimiser la quantité de catalyseur dans cette section. La section d'hydroisomérisation 3, alimentée majoritairement en paraffines monobranchées pour 2.2b, c et d et en paraffines mono et multibranchées pour



2.2a, opère à plus basse température, ce qui améliore le rendement en paraffines di- et tribranchées du fait de l'équilibre thermodynamique plus favorable dans ces conditions, tout en limitant le craquage des paraffines multibranchées, défavorisé aux basses températures. Cette configuration (à l'exception de la variante 2.2d) permet de plus d'éviter le mélange des flux à  
 5 hauts indices d'octane avec des flux de faible indice. Ainsi, les flux de recyclage (9, fig. 2.2A) et (20, fig. 2.2C) riches en paraffines linéaires sont mélangés avec la charge 1. Le flux 12 riche en paraffines monobranchées est mélangé avec le flux (7) riche en paraffines monobranchées et multibranchées. Enfin, les flux (15) et (22) issus des sections d'hydro-  
 10 isomérisation 3 sont respectivement mélangés aux flux (13) et (19) d'indice d'octane supérieur à celui de la charge.

Dans les variantes 2.2b et 2.2d (fig. 2.2B et 2.2D), la disposition des sections séparations 4 et éventuellement 5 par rapport aux sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 est telle que la quantité de composés naphténiqes et aromatiques traversant la section d'hydro-isomérisation est  
 15 moindre que dans la configuration 2.2a. Ceci limite la saturation des composés aromatiques contenus dans la coupe C5-C8 ou dans les coupes intermédiaires d'où une consommation moindre d'hydrogène dans le procédé. De même, dans la variante 2.2c, la disposition de la section séparation 4 par rapport à la section d'hydro-isomérisation 3 permet de réduire la consommation en hydrogène dans cette dernière.

20 Comme dans le cas du mode de réalisation 2.1, lorsque la charge comporte une coupe C5, le procédé selon le mode de réalisation 2.2 peut éventuellement comporter un déisopentaneur situé en amont ou en aval des sections de séparation et d'hydroisomérisation. En particulier, ce déisopentaneur peut être placé sur le flux 1 de charge, sur l'un quelconque des flux 1, 6,  
 25 7, 10, 11, 12 (fig. 2.2A), sur l'un quelconque des flux 1, 13, 14, 15, 17 (fig. 2.2B), sur l'un quelconque des flux 19, 21, 22 (fig 2.2C) et sur l'un quelconque des flux 23, 25, 26 et 27 (fig 2.2D). Il peut aussi être éventuellement intéressant de placer un dépentaneur sur l'un quelconque des flux 1, 6 et 9 (variante 2.2a) ou 1, 16 et 17 (variante 2.2b), 1, 19 et 20 (variante 2.2c) ou 1, 23, 24, 25 (variante 2.2d). La combinaison d'un déisopentaneur et d'un  
 30 dépentaneur est aussi possible. L'isopentane, le pentane ou le mélange de pentane et d'isopentane ainsi séparés peuvent éventuellement servir d'éluant pour la section séparation par adsorption. Dans ce dernier cas, de préférence le pentane n'est pas envoyé vers le pool essence du fait de son faible indice d'octane. Il est en conséquence de préférence séparé des flux 8, 18, 28 et 38 (fig. 2.1A et 2.1B) de forts indices d'octane. L'isopentane, au contraire, est  
 35 préférentiellement envoyé vers le pool essence avec les flux 8, 18, 28 et 38 du fait de son bon indice d'octane.

Comme pour le mode de mise en oeuvre 2.1, lorsque la coupe ne contient pas de C5 mais contient des C6, un déisohexaniseur peut éventuellement être placé sur l'un quelconque des flux 1, 6, 7, 10, 11 et 12 (fig. 2.2A) ou 1, 13, 14, 15 et 17 (fig. 2.2B) ou 19, 21, 22 (fig. 2.2C) ou 23, 25, 26 et 27 (fig. 2.2D). L'isohexane ainsi récupéré peut servir d'éluant pour la section  
5 séparation par adsorption. Préférentiellement, l'isohexane n'est pas envoyé vers le pool essence du fait de son indice d'octane trop faible. Il est préférentiellement séparé des flux 8, 18, 28 et 38 (fig. 2.2A, 2.2B, 2.2C, 2.2D) de hauts indices d'octane. Cette utilisation d'une partie de la charge dans la section de séparation constitue une très bonne intégration du procédé. Toutefois cette section peut aussi utiliser d'autres composés comme éluant pour les  
10 séparations par adsorption. En particulier, les paraffines légères comme le butane et l'isobutane sont intéressantes puisque facilement séparables des paraffines plus lourdes par distillation.

On rappelle que chaque section séparation intégrée dans le procédé de l'invention peut être  
15 composée de plusieurs unités dont une au moins contient un adsorbant zéolithique ayant les caractéristiques définies précédemment, à savoir au moins la présence d'au moins deux types de canaux, des canaux principaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (10 MR) et des canaux secondaires dont l'ouverture est définie par un anneau à au moins 12 atomes d'oxygène (au moins 12 MR), lesdits canaux secondaires étant accessibles à  
20 la charge à séparer uniquement par lesdits canaux principaux. Lorsque ladite section séparation est composée de plusieurs unités et qu'au moins une de ces unités contient un adsorbant zéolithique ayant les caractéristiques définies précédemment, la (ou les) autre(s) unité(s) peut (peuvent) contenir un adsorbant différent telle que la silicalite. Il n'est pas non plus exclu de mélanger dans la même unité un adsorbant zéolithique ayant les  
25 caractéristiques définies précédemment avec un autre adsorbant tels que ceux utilisés dans l'art antérieur.

Pour chacune de ces variantes et de ces mises en oeuvre, l'hydro-isomérisation des coupes légères peut être effectuée en phase gazeuse, liquide ou mixte liquide-gaz dans un ou  
30 plusieurs réacteurs où le catalyseur est mis en oeuvre en lit fixe. Par exemple on peut employer un catalyseur de la famille des catalyseurs bifonctionnels, tels les catalyseurs à base de platine ou de phase sulfure sur support acide (alumine chlorée, zéolithe telle la mordénite, SAPO, zéolite Y, zéolite bêta) ou de la famille des catalyseurs monofonctionnels acides, telles les aluminés chlorés, zircons sulfatés avec ou sans platine et promoteur, les  
35 hétéropolyacides à base de phosphore et de tungstène, les oxycarbures et oxynitrures de molybdène qui sont habituellement rangés parmi les catalyseurs monofonctionnels à caractère métallique. Ils fonctionnent dans une gamme de températures comprises entre 25°C, pour les

plus acides d'entre eux (hétéropolyanions, acides supportés) et 450°C, pour les catalyseurs bifonctionnels ou les oxycarbures de molybdène. Les alumines chlorées sont mises en œuvre préférentiellement entre 80 et 110°C et les catalyseurs à base de platine sur support contenant une zéolithe entre 260 et 350°C. La pression opératoire est comprise entre 0,01 et 0,7 MPa, et dépend de la concentration en C5-C6 de la charge, de la température opératoire et du rapport molaire  $H_2/HC$ . La vitesse spatiale, mesurée en kg de charge par kg de catalyseur et par heure, est comprise entre 0,5 et 2. Le rapport molaire  $H_2$ /hydrocarbures est généralement compris entre 0,01 et 50, selon le type de catalyseur mis en œuvre et sa résistance au cokage aux températures opératoires. Dans le cas de rapports  $H_2/HC$  faibles, par exemple  $H_2/HC = 0,06$ , il n'est pas nécessaire de prévoir un recyclage de l'hydrogène, ce qui permet de faire l'économie d'un ballon séparateur et d'un compresseur de recyclage de l'hydrogène.

La section d'hydro-isomérisation peut comprendre un ou plusieurs réacteurs disposés en série ou en parallèle qui pourront contenir par exemple un ou plusieurs des catalyseurs mentionnés ci-dessus. Par exemple, dans le cas des variantes 1a et 1b, la section d'hydro-isomérisation 2 comprend au moins un réacteur, mais peut comprendre deux réacteurs ou plus disposés en série ou en parallèle. Dans le cas des variantes 2.1a et b, et 2.2 a, b, c et d, les sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 peuvent éventuellement comprendre par exemple chacune deux réacteurs contenant éventuellement deux catalyseurs différents. Les sections 2 et 3 peuvent éventuellement également comprendre chacune plusieurs réacteurs en série et/ou en parallèle, avec des catalyseurs différents selon les réacteurs.

De même chaque section séparation peut être constituée de une ou plusieurs unités permettant d'effectuer globalement la séparation en deux ou trois effluents riches en paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, composés naphténiques et aromatiques. Ainsi, chacune des séparations 4 et/ou 5 de l'une quelconque des variantes 2.1a ou b, 2.2 a, b, c ou d, comprend au moins une unité de séparation qui peut être substituée par deux unités ou plus de séparation, disposées en série ou en parallèle.

Le procédé selon l'invention conduit à l'obtention d'un pool essence à haut indice d'octane grâce à l'incorporation dans sa composition d'une base essence de haut indice d'octane obtenue selon le procédé de l'invention.

En aval de la section d'hydro-isomérisation, il sera en général avantageux de disposer une colonne de stabilisation de la charge afin de limiter à une valeur acceptable la tension de vapeur de l'isomérat. Ce contrôle de la tension de vapeur sera obtenu en éliminant une

certaines quantités de composés volatils, tels que les C1-C4, suivant des techniques bien connues de l'homme de l'art. En l'absence de recyclage de l'hydrogène, l'hydrogène pourra être séparé de la charge dans la colonne de stabilisation. Dans le cas où le bon fonctionnement de l'un des catalyseurs d'isomérisation mis en oeuvre en amont requiert l'ajout dans la charge d'un agent chloré en amont de la section d'hydro-isomérisation, la colonne de séparation permettra également l'élimination du chlorure d'hydrogène formé. Dans ce cas, il est avantageux de monter un ballon laveur des gaz issus de la stabilisation afin de limiter les rejets de gaz acides à l'atmosphère.

10 Ainsi qu'il est décrit précédemment, la section séparation peut être disposée en amont (figures 1B, 2.1B, 2.2B, 2.2D) ou en aval (figures 1A, 2.1A, 2.2A, 2.2C) de la section d'hydro-isomérisation. Dans le premier cas, la majeure partie des composés naphthéniques et aromatiques évite la section d'hydro-isomérisation, ce qui a au moins deux conséquences importantes :

- 15
- un volume moindre de la section d'hydro-isomérisation
  - les aromatiques présents dans la charge ne sont pas saturés, d'où une moindre consommation d'hydrogène dans le procédé et une réduction moins importante de l'indice d'octane de l'effluent.

20 Dans le second cas (figures 1A, 2.1A, 2.2A et 2.2C), les composés aromatiques et naphthéniques traversent la totalité ou au moins une partie de la section d'hydro-isomérisation. Il peut alors être nécessaire d'ajouter, immédiatement en amont de la section d'isomérisation (s'il n'y en a qu'un) ou de la première section d'isomérisation (s'il y en a plusieurs), un réacteur de saturation des composés aromatiques. Le critère retenu pour l'ajout d'un réacteur de saturation pourra être, par exemple, une teneur en aromatiques dans la charge supérieure à 5% poids.

30 Comme illustré par les figures 2.1A ; 2.1B ; 2.2A, 2.2B, 2.2C et 2.2D, il pourra également y avoir au moins deux sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 avec recyclage, en tête de la section 2, d'un flux riche en paraffines linéaires et recyclage en tête de la section 3, d'un flux riche en paraffines monobranchées. Un tel agencement permet d'opérer la seconde section à une température plus basse que la première, ce qui diminue le craquage des paraffines mono- et multibranchées formées dans la première section, en particulier le craquage des paraffines tribranchées telles que le 2,2,4 triméthylpentane qui donne très facilement de l'isobutane par craquage acide.

35 Les exemples qui suivent ne limitent en rien la portée de l'invention.

## EXEMPLES

Les tests de sélectivité diffusionnelle (exemples 1b et 2b) sont mis en œuvre avec un mélange d'une charge provenant d'un réacteur d'hydroisomérisation et contenant du normal hexane (nC6), du 2-méthylpentane (2MP) et du 2,2-diméthylbutane (2,2DMB). Les RON et MON de ces composés sont donnés dans le tableau ci-dessous :

paraffine	nC6	2MP	2,2DMB
RON	24,8	73,4	91,1
MON	26	74,2	93,4

### EXEMPLE 1 (selon l'invention)

10

Les adsorbants zéolithiques étudiés sont les zéolithes EU-1 (structure monodimensionnelle avec des poches latérales) et NU-87 (structure bidimensionnelle). Ces zéolithes sont sous leur forme échangées  $\text{Na}^+$ , c'est-à-dire que chacune des zéolithes brutes de synthèse, une fois calcinée, a subi trois échanges ioniques successifs dans une solution de NaCl 1N, à température ambiante. La zéolithe EU-1 a un rapport Si/B égal à 24 et la zéolithe NU-87 a un rapport Si/Al égal à 16.

15

#### a) capacité d'adsorption :

Les capacités d'adsorption de la EU-1 et la NU-87 ont été mesurées par gravimétrie à différentes températures (100 et 200°C) pour une pression partielle de 200 mbar d'isopentane (iC5) à l'aide d'une thermobalance symétrique TAG 24 de SETARAM. Avant chaque mesure d'adsorption, les solides sont régénérés pendant 4 heures à 380°C. Les résultats se trouvent dans le Tableau 1 ci-dessous :

25

**Tableau 1 : capacité d'adsorption des zéolithes EU-1 et NU-87**

Température (°C)	Masse d'iC5 adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) avec une pression partielle d'iC5 de 200 mbar	
	EU-1	NU-87
100	80,3	92,9
200	49,6	58,8

b) sélectivité diffusionnelle :

Les sélectivités diffusionnelles du normal hexane (nC6), du 2-méthylpentane (2MP) et du 2,2-diméthylbutane (2,2DMB) ont été déterminées expérimentalement par chromatographie inverse. Pour ce faire, la réponse d'un lit fixe de zéolithe à une perturbation de concentration de type « impulsionnelle » à été mesurée. Une colonne de 10 cm remplie de 1,4 g de zéolithe, maintenue à une température constante de 200°C est traversée par un débit d'azote à 1 nl/h. La pression dans la colonne est de 1 bar et on opère en phase gazeuse. Les réponses de la colonne aux injections des différents hydrocarbures ont été mesurées. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 2, sous forme du premier moment ( $\mu_1$ ) ou temps moyen de sortie et du second moment ( $\mu_2^c$ ) ou variance des courbes. L'analyse dite « des moments » (cf. p. 246 dans l'ouvrage de D. Ruthven «Principles of Adsorption and Adsorption Processes », John Wiley and Sons, New York, 1984) nous enseigne que la résistance globale au transfert de matière notée R peut se calculer par l'intermédiaire de l'équation ci-dessous :

$$R = \frac{\mu_2^c}{2 \cdot \mu_1^2} \cdot \frac{L}{v}$$

où L est la longueur du lit et v la vitesse interstitielle dans le lit.

Cette résistance est également notée dans le Tableau 2.

**Tableau 2**

zéolithe	Température (°C)	Hydrocarbure	$\mu_1$ (min)	$\mu_2^c$ (min <sup>2</sup> )	R (min)
EU-1	200	nC6	54,3	2074,1	5,1
		2 MP	20,6	330,1	5,6
		2,2 DMB	0	0	$\infty$
Nu-87	200	nC6	59,3	1220,5	2,5
		2 MP	40,1	1068,3	4,8
		2,2 DMB	13,1	546,1	22,9

On calcule le rapport  $\square$  entre les résistances globales du 2MP et du 2,2DMB et entre les résistances globales du 2MP et du nC6 pour évaluer la sélectivité diffusionnelle des zéolithes EU-1 et NU-87 dans la séparation de ces trois hydrocarbures. Les valeurs de  $\square$  ont été calculées à 200°C pour la EU-1 et la NU-87. Ces valeurs sont notées dans le Tableau 3.

Tableau 3

Zéolithe	Température (°C)	$\square$ (2MP/22DMB)	$\square$ (2MP/nC6)
EU-1	200	$\infty$	1,1
NU-87	200	4,76	1,9

**Exemple 2 (comparatif) :**

5. On reprend les mêmes tests que ceux donnés dans l'exemple 1 et dans les mêmes conditions opératoires en utilisant comme adsorbant zéolithique la zéolithe silicalite de structure tridimensionnelle. La silicalite appartient au type structural MFI et présente uniquement des canaux de 10.MR. Elle est sous sa forme échangée  $\text{Na}^+$  et présente un rapport Si/Al de 250.

10 **a) capacité d'adsorption :**

Tableau 4

Température (°C)	Masse d'iC5 adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) avec une pression partielle d'iC5 de 200 mbar
100	47,0
200	24,0

- D'après les résultats présentés dans les tableaux 1 et 4, on constate que les capacités d'adsorption des zéolithes EU-1 et NU-87 sont supérieures aux capacités d'adsorption de la silicalite aux températures étudiées. La capacité d'adsorption en iC5 est environ 1,9 fois supérieure à celle de la silicalite pour la EU-1 et de 2,2 fois pour la NU-87.

**b) sélectivité diffusionnelle :**

Tableau 5

zéolithe	Température (°C)	Hydrocarbure	$\mu_1$ (min)	$\mu_2^c$ ( $\text{min}^2$ )	R (min)
silicalite	200	nC6	28,7	321,5	2,8
		2 MP	16,3	388,5	3,2
		2,2 DMB	7,5	183,0	13,3

20

Tableau 6

Zéolithe	Température (°C)	$\square$ (2,2DMB/2MP)	$\square$ (2MP/nC6)
silicalite	200	4,17	1,2

D'après les résultats présentés dans les tableaux 3 et 6, on constate que les zéolithes EU-1 et Nu-87 présentent des sélectivités diffusionnelles très intéressantes pour la séparation des hydrocarbures à différents degrés de branchements. Notamment, le 2,2DMB ne pénètre pas du tout dans les pores de la zéolithe EU-1 (tableau 2) dans les conditions expérimentales  
5 données ci-dessus, et la sélectivité de cette zéolithe pour la séparation du 2,2DMB et du 2MP est donc infinie, donc largement supérieure à celle de la silicalite. La zéolithe NU-87 présente à 200°C une meilleure sélectivité pour la séparation du 2,2DMB et du 2MP que la silicalite, et elle possède également une meilleure sélectivité que la silicalite pour la séparation du 2MP et du nC6.

10

En conclusion, les zéolithes NU-87 et EU-1 présentent une meilleure capacité d'adsorption que la silicalite et une sélectivité diffusionnelle généralement meilleure permettant de garantir un gain de productivité par rapport à une section séparation de paraffines multibranchées utilisant la silicalite et donc une meilleure rentabilité du procédé de l'invention associant  
15 hydroisomérisation et séparation par adsorption qu'un autre procédé associant également hydroisomérisation et séparation par adsorption mais avec un adsorbant n'ayant pas les mêmes caractéristiques que celles définies dans l'invention.



## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production d'une base essence d'indice d'octane élevé par hydroisomérisation d'une charge constituée d'une coupe comprise entre C5 et C8, comprenant au moins une section hydroisomérisation et au moins une section séparation fonctionnant par adsorption, caractérisé en ce que ladite section séparation contient au moins un adsorbant présentant au moins deux types de canaux, des canaux principaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (10 MR) et des canaux secondaires dont l'ouverture est définie par un anneau à au moins 12 atomes d'oxygène (au moins 12 MR), lesdits canaux secondaires étant accessibles à la charge à séparer uniquement par lesdits canaux principaux.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit adsorbant dans la section séparation contient du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium et le bore, le rapport molaire Si/T étant au moins égal à 10.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique dans la section séparation est une zéolithe de type structural EUO.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique dans la section séparation est une zéolithe de type structural NES.
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique est une zéolithe de type structural MWW.
6. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique dans la section séparation est la zéolithe NU-85.
7. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique dans la section séparation est la zéolithe NU-86.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique est mélangé avec une zéolithe de type structural LTA.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il comprend au moins une section hydro-isomérisation et au moins une section séparation par adsorption, dans lequel la section d'hydro-isomérisation comprend au moins un réacteur, la section séparation comprend au moins une unité et produit au moins deux flux, un premier flux riche en paraffines di- et tribranchées, éventuellement en naphtènes et aromatiques qui est envoyé au pool essence, un second flux riche en paraffines linéaires et monobranchées qui est recyclé à l'entrée de la section d'hydro-isomérisation.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux sections d'hydroisomérisation et au moins une section séparation, dans lequel la section séparation produit trois flux, un premier flux riche en paraffines di- et tribranchées, éventuellement en naphtènes et aromatiques qui est envoyé au pool essence, un second

flux riche en paraffines linéaires qui est recyclé à l'entrée de la première section d'hydroisomérisation et un troisième flux riche en paraffines monobranchées qui est recyclé à l'entrée de la deuxième section d'hydroisomérisation.

- 5 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la totalité de l'effluent de la première section d'hydroisomérisation traverse la deuxième section.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la section séparation est située en aval des sections d'hydroisomérisation, la charge est mélangée au recyclage des paraffines linéaires en provenance de la section de séparation, le mélange résultant est envoyé à la première section d'hydroisomérisation, l'effluent sortant de la première section  
10 d'hydroisomérisation est mélangé au flux riche en paraffines monobranchées en provenance de la section de séparation, puis le mélange est envoyé à la deuxième section d'hydroisomérisation, et l'effluent issu de cette dernière section est envoyé à la section séparation.
13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la section séparation est située  
15 en amont des sections d'hydroisomérisation, la charge est mélangée au flux issu de la deuxième section d'hydroisomérisation, puis le mélange résultant est envoyé dans la section de séparation, l'effluent riche en paraffines linéaires est envoyé à la première section d'hydroisomérisation, on ajoute le flux riche en paraffines monobranchées en provenance de la section de séparation à l'effluent issu de la première section  
20 d'hydroisomérisation, et l'ensemble est envoyé à la deuxième section d'hydroisomérisation.
14. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les effluents des sections d'hydroisomérisation sont envoyés vers au moins une section de séparation.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'au moins  
25 une fraction légère est séparée par distillation en amont ou en aval des sections d'hydroisomérisation et/ou de séparation.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la charge contient la coupe C5 et au moins un déisopentaniseur et/ou au moins un dépentaniseur sont disposés en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et/ou  
30 de séparation.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la charge contient la coupe C6 mais ne contient pas de C5, et au moins un désohexaniseur est disposé en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et/ou de séparation.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que la  
35 fraction légère, ou l'isopentane et/ou le pentane et/ou le mélange de ces deux corps, ou l'hexane, servent d'éluant pour la section séparation par adsorption.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'on utilise le butane et/ou l'isobutane comme éluant pour la section séparation par adsorption.
20. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'isopentane est envoyé au pool essence.
- 5 21. Procédé selon l'une quelconque l'une des revendications 1 à 20 caractérisé en ce que l'hydro-isomérisation est effectuée à des températures comprises entre 25°C et 450°C, à une pression comprise entre 0,01 et 0,7 MPa, à une vitesse spatiale, mesurée en kg de charge par kg de catalyseur et par heure, comprise entre 0,5 et 2, et avec un rapport molaire H<sub>2</sub>/hydrocarbures compris entre 0,01 et 50.
- 10 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 caractérisé en ce que la séparation est effectuée à des températures comprises entre 50°C et 450°C et à une pression comprise entre 0,01 et 7 MPa.

rapport à la variante 1a, ce qui permet une réduction de la taille de cette section, et une minimisation de la quantité de catalyseur nécessaire.

5 Dans une seconde version préférée du procédé (figures 2.1A, 2.1B, 2.2A, 2.2B, 2.2C, 2.2D modes de réalisation 2.1 et 2.2; variantes 2.1a et b ; 2.2 a, b, c et d), la réaction d'hydro-isomérisation est réalisée en au moins deux sections distinctes, comprenant chacune au moins un réacteur (sections 2 et 3). La charge est fractionnée en trois flux dans au moins une section séparation fonctionnant par adsorption (sections 4 et éventuellement 5), comprenant au moins une unité, pour conduire à la production d'un premier flux riche en paraffines di- et  
10 tribranchées, éventuellement en naphènes et aromatiques, d'un second flux riche en paraffines linéaires et d'un troisième flux riche en paraffines monobranchées. L'effluent riche en paraffines linéaires est recyclé vers la section d'hydro-isomérisation 2 et l'effluent riche en paraffines monobranchées est recyclé vers la section d'hydro-isomérisation 3.

15 Dans un premier mode de réalisation (2.1) de la deuxième version du procédé, la totalité de l'effluent sortant de la première section d'hydro-isomérisation 2 est envoyée à la deuxième section d'hydro-isomérisation 3. Ce mode de réalisation comporte deux variantes dans lesquelles la section séparation, composée d'une ou éventuellement de plusieurs unités, est située en aval (variante 2.1a) ou en amont (variante 2.1b) de la section d'hydro-isomérisation.

20 Dans la variante 2.1a (fig 2.1A), la charge fraîche (flux 1) contenant des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, ainsi que des composés naphéniques et aromatiques, est mélangée au recyclage des paraffines linéaires en provenance de la section de séparation 4 (flux 30). Le mélange résultant 33 est envoyé à la première section d'hydro-isomérisation 2 qui  
25 convertit une partie des paraffines linéaires en paraffines monobranchées et une partie des paraffines monobranchées en paraffines multibranchées. L'effluent (flux 6) sortant de la section d'hydro-isomérisation 2 est mélangé au recyclage 39, riche en paraffines monobranchées et en provenance de la section de séparation 4, puis le mélange est envoyé à la section d'hydro-isomérisation 3. L'effluent 37 de la section 3 est envoyé à la section de  
30 séparation 4. Dans cette section 4, un procédé de séparation en trois flux est mis en oeuvre pour conduire à la production de trois effluents riches soit en paraffines linéaires (30), soit en paraffines monobranchées (39), soit en paraffines multibranchées, composés naphéniques et aromatiques (8). L'effluent (8) riche en paraffines multibranchées ainsi qu'en composés naphéniques et aromatiques présente un indice d'octane élevé, il constitue une base essence  
35 à haut indice d'octane et peut être envoyé au pool essence. Le procédé de l'invention conduit à la production d'une essence riche en paraffines multibranchées d'indice d'octane élevé.

séparation. En particulier, ce déisopentaniseur peut être placé sur le flux 1 (charge), entre les deux sections d'hydro-isomérisation (flux 6 pour la variante 2.1a et flux 13 pour la variante 2.1b), après la section d'hydro-isomérisation (flux 37 ou 14), après la section de séparation sur le flux riche en paraffines monobranchées (flux 39 ou 12). De préférence, l'isopentane peut éventuellement ici encore être éliminé dans la mesure où il n'est pas isomérisé en un degré de branchement plus élevé dans les conditions de fonctionnement de la section hydro-isomérisation. L'isopentane peut éventuellement servir d'éluant pour la section séparation. Il peut aussi éventuellement être envoyé directement vers le pool essence du fait de son bon indice d'octane. Il peut éventuellement être intéressant de placer un dépentaniseur sur au moins l'un quelconque des flux 1, 6, 37, 30 (fig. 2.1A) ou 1, 11, 13 et 14 (fig. 2.1B). La combinaison d'un déisopentaniseur et d'un dépentaniseur est également éventuellement possible. Le pentane ou le mélange de pentane et d'isopentane ainsi séparés peuvent éventuellement servir d'éluant pour la section séparation par adsorption. Dans ce dernier cas, le pentane ne peut être envoyé vers le pool essence du fait de son faible indice d'octane. Il doit en conséquence être séparé des flux 8 et 18 d'indice d'octane élevé.

De la même façon, lorsque la coupe ne contient pas de C5 mais contient des C6, un déisohexaniseur peut éventuellement être placé sur au moins l'un des flux 1, 6, 37, 39 pour la variante 2.1a (fig. 2.1A) et 1, 13, 14 et 12 pour la variante 2.1b (fig. 2.1B). L'isohexane ainsi récupéré peut servir d'éluant pour la section séparation par adsorption. L'isohexane ne peut cependant pas être envoyé vers le pool essence du fait de son indice d'octane trop faible et doit en conséquence être séparé des flux 8 et 18 (fig. 2.1A et 2.1B) de haut indice d'octane.

D'une façon générale, il peut être intéressant de préparer par distillation de la charge une ou plusieurs fractions légères, qui peuvent servir d'éluant pour la section séparation. Ces utilisations d'une partie de la charge dans la section de séparation constituent une très bonne intégration de ladite section séparation. Toutefois cette section peut aussi utiliser d'autres composés. En particulier, les paraffines légères comme le butane et l'isobutane sont intéressantes puisque facilement séparables des paraffines plus lourdes par distillation.

Un second mode de réalisation (2.2) de la version 2 du procédé de l'invention est tel que les effluents des sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 sont envoyés vers la ou les sections de séparation 4 et 5. Ce mode de réalisation peut être découpé selon quatre variantes 2.2a, 2.2b, 2.2c et 2.2d. Les variantes 2.2a et 2.2b (fig. 2.2A et 2.2B) correspondent au cas où le procédé comprend au moins deux sections séparation permettant d'effectuer deux types de séparation différents c'est-à-dire de séparer les paraffines linéaires et les paraffines monobranchées dans deux sections distinctes. Dans les variantes 2.2c et 2.2d (fig. 2.2C et 2.2D), la section

séparation peut être constituée d'une ou plusieurs unités. Les variantes 2.2a, 2.2b, 2.2c et 2.2d présentent une optimisation dans l'assemblage des sections séparations et hydro-isomérisation puisqu'elles permettent notamment d'éviter le mélange des flux à hauts indices d'octane avec la charge de faible indice.

5

La variante 2.2a comporte les étapes suivantes :

La charge fraîche (flux 1, figure 2.2A) contenant des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, naphènes et composés aromatiques est mélangée à l'effluent (36) riche en paraffines linéaires provenant de la section de séparation 4, puis le mélange résultant 33 est  
10 envoyé à la section d'hydroisomérisation 2 qui convertit une partie des paraffines linéaires en paraffines monobranchées et une partie des paraffines monobranchées en paraffines multibranchées. L'ensemble sortant de la section d'hydro-isomérisation 2 est envoyé dans la section de séparation 4. Ladite section de séparation 4 conduit à la production de deux effluents respectivement riches en paraffines linéaires (36) et en paraffines monobranchées,  
15 multibranchées, composés naphéniques et aromatiques (35). L'effluent (35) est mélangé au flux (12) riche en paraffines monobranchées issu de la section de séparation 5, puis envoyé à la section d'hydroisomérisation 3. La section d'hydro-isomérisation 3 convertit une partie des paraffines monobranchées en paraffines multibranchées. L'ensemble (flux 31) sortant de la section d'hydro-isomérisation 3 est envoyé dans la section de séparation 5. Dans ladite  
20 section, un procédé de séparation en deux flux est mis en oeuvre pour conduire à la production de deux effluents, l'un riche en paraffines monobranchées (12), l'autre riche en paraffines multibranchées (8). L'effluent 8 (fig. 2.2A) riche en paraffines di- et tribranchées ainsi qu'en composés naphéniques et aromatiques présente un haut indice d'octane, il constitue une base essence à haut indice d'octane et peut être envoyé au pool essence.

25

La variante 2.2b diffère de la variante 2.2a par le fait que les sections de séparation 4 et 5 (fig. 2.2B) sont placées avant les sections d'hydroisomérisation 2 et 3. Dans cette configuration, la charge 1 est mélangée à l'effluent (17) issu de la section d'hydro-isomérisation 2, puis le mélange résultant (23) est envoyé à la section de séparation 4. Ladite section produit deux  
30 flux respectivement riches en paraffines linéaires (16) et en paraffines monobranchées et multibranchées (32).

Le flux (16) est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 2 pour produire l'effluent (17). L'effluent (32) est mélangé au flux (15) issu de la section d'hydro-isomérisation 3, puis le  
35 mélange est envoyé vers la section de séparation 5. Ladite section produit deux effluents, l'un riche en paraffines monobranchées (34), qui est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 3, l'autre riche en paraffines multibranchées, composés naphéniques et aromatiques (18), qui

2.2a, opère à plus basse température, ce qui améliore le rendement en paraffines di- et tribranchées du fait de l'équilibre thermodynamique plus favorable dans ces conditions, tout en limitant le craquage des paraffines multibranchées, défavorisé aux basses températures. Cette configuration (à l'exception de la variante 2.2d) permet de plus d'éviter le mélange des flux à  
5 hauts indices d'octane avec des flux de faible indice. Ainsi, les flux de recyclage (36, fig. 2.2A) et (20, fig. 2.2C) riches en paraffines linéaires sont mélangés avec la charge 1. Le flux 12 riche en paraffines monobranchées est mélangé avec le flux (35) riche en paraffines monobranchées et multibranchées. Enfin, les flux (15) et (22) issus des sections d'hydro-  
isomérisation 3 sont respectivement mélangés aux flux (32) et (19) d'indice d'octane supérieur  
10 à celui de la charge.

Dans les variantes 2.2b et 2.2d (fig. 2.2B et 2.2D), la disposition des sections séparations 4 et éventuellement 5 par rapport aux sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 est telle que la quantité de composés naphténiques et aromatiques traversant la section d'hydro-isomérisation est  
15 moindre que dans la configuration 2.2a. Ceci limite la saturation des composés aromatiques contenus dans la coupe C5-C8 ou dans les coupes intermédiaires d'où une consommation moindre d'hydrogène dans le procédé. De même, dans la variante 2.2c, la disposition de la section séparation 4 par rapport à la section d'hydro-isomérisation 3 permet de réduire la consommation en hydrogène dans cette dernière.

20 Comme dans le cas du mode de réalisation 2.1, lorsque la charge comporte une coupe C5, le procédé selon le mode de réalisation 2.2 peut éventuellement comporter un déisopentaneur situé en amont ou en aval des sections de séparation et d'hydroisomérisation. En particulier, ce déisopentaneur peut être placé sur le flux 1 de charge, sur l'un quelconque des flux 1, 6,  
25 35, 40, 31, 12 (fig. 2.2A), sur l'un quelconque des flux 1, 32, 34, 15, 17 (fig. 2.2B), sur l'un quelconque des flux 19, 21, 22 (fig 2.2C) et sur l'un quelconque des flux 23, 25, 26 et 27 (fig 2.2D). Il peut aussi être éventuellement intéressant de placer un dépentaneur sur l'un quelconque des flux 1, 6 et 36 (variante 2.2a) ou 1, 16 et 17 (variante 2.2b), 1, 19 et 20 (variante 2.2c) ou 1, 23, 24, 25 (variante 2.2d). La combinaison d'un déisopentaneur et d'un  
30 dépentaneur est aussi possible. L'isopentane, le pentane ou le mélange de pentane et d'isopentane ainsi séparés peuvent éventuellement servir d'éluant pour la section séparation par adsorption. Dans ce dernier cas, de préférence le pentane n'est pas envoyé vers le pool essence du fait de son faible indice d'octane. Il est en conséquence de préférence séparé des flux 8, 18, 28 et 38 (fig. 2.1A et 2.1B) de forts indices d'octane. L'isopentane, au contraire, est  
35 préférentiellement envoyé vers le pool essence avec les flux 8, 18, 28 et 38 du fait de son bon indice d'octane.

Comme pour le mode de mise en oeuvre 2.1, lorsque la coupe ne contient pas de C5 mais contient des C6, un déisohexaniseur peut éventuellement être placé sur l'un quelconque des flux 1, 6, 35, 40, 31 et 12 (fig. 2.2A) ou 1, 32, 34, 15 et 17 (fig. 2.2B) ou 19, 21, 22 (fig. 2.2C) ou 23, 25, 26 et 27 (fig. 2.2D). L'isohexane ainsi récupéré peut servir d'éluant pour la section  
5 séparation par adsorption. Préférentiellement, l'isohexane n'est pas envoyé vers le pool essence du fait de son indice d'octane trop faible. Il est préférentiellement séparé des flux 8, 18, 28 et 38 (fig. 2.2A, 2.2B, 2.2C, 2.2D) de hauts indices d'octane. Cette utilisation d'une partie de la charge dans la section de séparation constitue une très bonne intégration du procédé. Toutefois cette section peut aussi utiliser d'autres composés comme éluant pour les  
10 séparations par adsorption. En particulier, les paraffines légères comme le butane et l'isobutane sont intéressantes puisque facilement séparables des paraffines plus lourdes par distillation.

On rappelle que chaque section séparation intégrée dans le procédé de l'invention peut être  
15 composée de plusieurs unités dont une au moins contient un adsorbant zéolithique ayant les caractéristiques définies précédemment, à savoir au moins la présence d'au moins deux types de canaux, des canaux principaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (10 MR) et des canaux secondaires dont l'ouverture est définie par un anneau à au moins 12 atomes d'oxygène (au moins 12 MR), lesdits canaux secondaires étant accessibles à  
20 la charge à séparer uniquement par lesdits canaux principaux. Lorsque ladite section séparation est composée de plusieurs unités et qu'au moins une de ces unités contient un adsorbant zéolithique ayant les caractéristiques définies précédemment, la (ou les) autre(s) unité(s) peut (peuvent) contenir un adsorbant différent telle que la silicalite. Il n'est pas non plus exclu de mélanger dans la même unité un adsorbant zéolithique ayant les  
25 caractéristiques définies précédemment avec un autre adsorbant tels que ceux utilisés dans l'art antérieur.

Pour chacune de ces variantes et de ces mises en oeuvre, l'hydro-isomérisation des coupes légères peut être effectuée en phase gazeuse, liquide ou mixte liquide-gaz dans un ou  
30 plusieurs réacteurs où le catalyseur est mis en oeuvre en lit fixe. Par exemple on peut employer un catalyseur de la famille des catalyseurs bifonctionnels, tels les catalyseurs à base de platine ou de phase sulfure sur support acide (alumine chlorée, zéolithe telle la mordenite, SAPO, zéolite Y, zéolite bêta) ou de la famille des catalyseurs monofonctionnels acides, telles les aluminés chlorés, zircons sulfatés avec ou sans platine et promoteur, les  
35 hétéropolyacides à base de phosphore et de tungstène, les oxycarbures et oxynitrures de molybdène qui sont habituellement rangés parmi les catalyseurs monofonctionnels à caractère métallique. Ils fonctionnent dans une gamme de températures comprises entre 25°C, pour les



## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production d'une base essence d'indice d'octane élevé par hydroisomérisation d'une charge constituée d'une coupe comprise entre C5 et C8, comprenant au moins une section hydroisomérisation et au moins une section séparation fonctionnant par adsorption, caractérisé en ce que ladite section séparation contient au moins un adsorbant présentant au moins deux types de canaux, des canaux principaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (10 MR) et des canaux secondaires dont l'ouverture est définie par un anneau à au moins 12 atomes d'oxygène (au moins 12 MR), lesdits canaux secondaires étant accessibles à la charge à séparer uniquement par lesdits canaux principaux.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit adsorbant dans la section séparation contient du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium et le bore, le rapport molaire Si/T étant au moins égal à 10.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique dans la section séparation est une zéolithe de type structural EUO.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique dans la section séparation est une zéolithe de type structural NES.
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique est une zéolithe de type structural MWW.
6. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique dans la section séparation est la zéolithe NU-85.
7. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique dans la section séparation est la zéolithe NU-86.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que ledit adsorbant zéolithique est mélangé avec une zéolithe de type structural LTA.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il comprend au moins une section hydro-isomérisation (2) et au moins une section séparation (4) par adsorption, dans lequel la section d'hydro-isomérisation (2) comprend au moins un réacteur, la section séparation (4) comprend au moins une unité et produit au moins deux flux, un premier flux (8, 18) riche en paraffines di- et tribranchées, éventuellement en naphtènes et aromatiques qui est envoyé au pool essence, un second flux (7, 9) riche en paraffines linéaires et monobranchées qui est recyclé à l'entrée de la section d'hydro-isomérisation (2).
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux sections d'hydroisomérisation (2, 3) et au moins une section séparation (4), dans lequel la section séparation produit trois flux, un premier flux (8, 18, 28, 38) riche en paraffines di- et tribranchées, éventuellement en naphtènes et aromatiques qui est envoyé

au pool essence, un second flux (11, 16, 20, 24, 30, 36) riche en paraffines linéaires qui est recyclé à l'entrée de la première section d'hydroisomérisation et un troisième flux (12, 21, 26, 34, 35, 39) riche en paraffines monobranchées qui est recyclé à l'entrée de la deuxième section d'hydroisomérisation (3).

- 5 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la totalité de l'effluent de la première section d'hydroisomérisation (2) traverse la deuxième section (3).
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la section séparation (4) est située en aval des sections d'hydroisomérisation (2, 3), la charge (1) est mélangée au recyclage des paraffines (30) en provenance de la section de séparation (4), le mélange  
10 résultant (33) est envoyé à la première section d'hydroisomérisation (2), l'effluent sortant de la première section d'hydroisomérisation est mélangé au flux riche en paraffines monobranchées (39) en provenance de la section de séparation (4), puis le mélange est envoyé à la deuxième section d'hydroisomérisation (3) et l'effluent (37) issu de cette dernière section est envoyé à la section séparation (4).
- 15 13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la section séparation (4) est située en amont des sections d'hydroisomérisation (2, 3), la charge (1) est mélangée au flux (14) issu de la deuxième section d'hydroisomérisation (3), puis le mélange (23) résultant est envoyé dans la section de séparation (4), l'effluent riche en paraffines linéaires (11) est envoyé à la première section d'hydroisomérisation (2), on ajoute le flux  
20 riche en paraffines monobranchées (12) en provenance de la section de séparation (4) à l'effluent (13) issu de la première section d'hydroisomérisation (2), et l'ensemble est envoyé à la deuxième section d'hydro-isomérisation (3).
14. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les effluents des sections d'hydroisomérisation sont envoyés vers au moins une section de séparation.
- 25 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'au moins une fraction légère est séparée par distillation en amont ou en aval des sections d'hydroisomérisation (2, 3) et/ou de séparation (4, 5).
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la charge contient la coupe C5 et au moins un déisopentaniseur et/ou au moins un  
30 dépentaniseur sont disposés en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation (2, 3) et/ou de séparation (4, 5).
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la charge contient la coupe C6 mais ne contient pas de C5, et au moins un déisohexaniseur est disposé en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation (2, 3) et/ou de  
35 séparation (4, 5).

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que la fraction légère, ou l'isopentane et/ou le pentane et/ou le mélange de ces deux corps, ou l'hexane, servent d'éluant pour la section séparation par adsorption.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'on utilise  
5 le butane et/ou l'isobutane comme éluant pour la section séparation par adsorption.
20. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'isopentane est envoyé au pool essence.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 caractérisé en ce que l'hydro-  
isomérisation est effectuée à des températures comprises entre 25°C et 450°C, à une  
10 pression comprise entre 0,01 et 0,7 MPa, à une vitesse spatiale, mesurée en kg de charge par kg de catalyseur et par heure, comprise entre 0,5 et 2, et avec un rapport molaire H<sub>2</sub>/hydrocarbures compris entre 0,01 et 50.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 caractérisé en ce que la  
séparation est effectuée à des températures comprises entre 50°C et 450°C et à une  
15 pression comprise entre 0,01 et 7 MPa.

FIG.1A

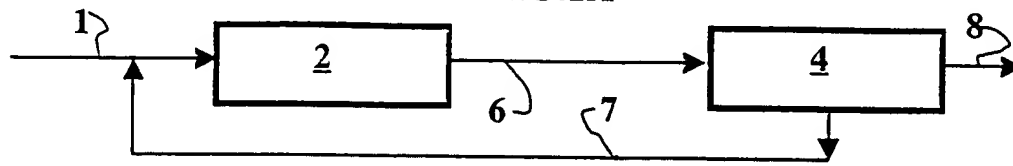


FIG.1B

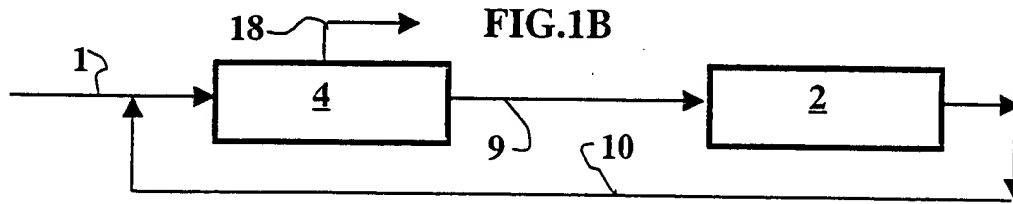


FIG.2.1A

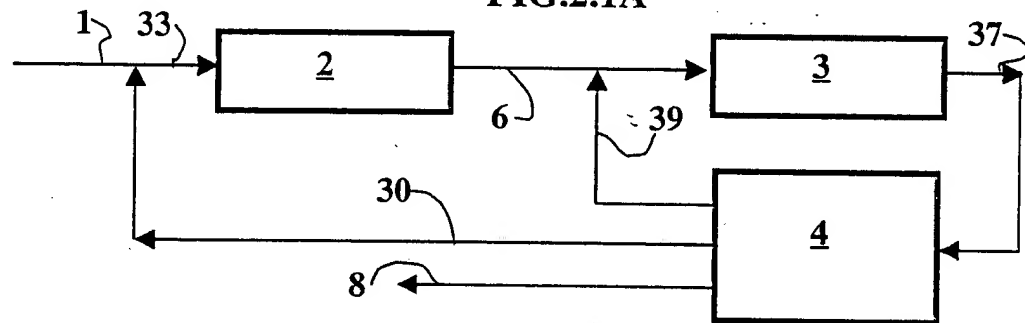


FIG.2.1B

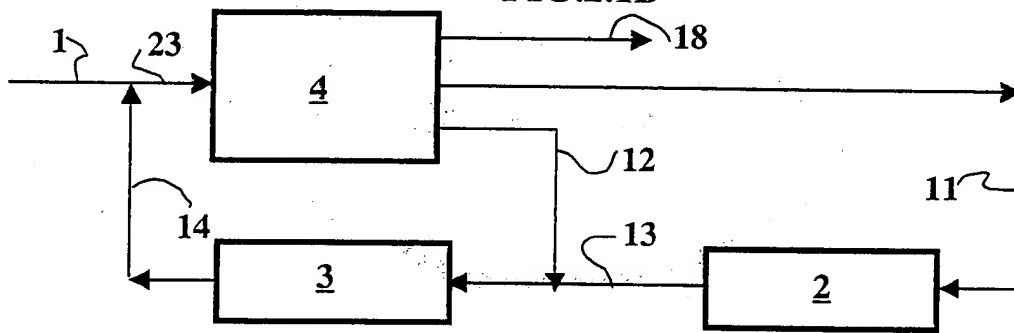


FIG.2.2A

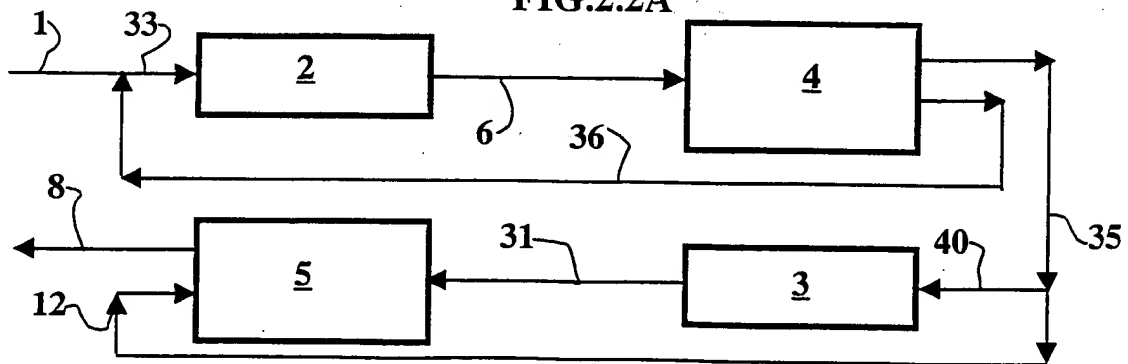


FIG.2.2B

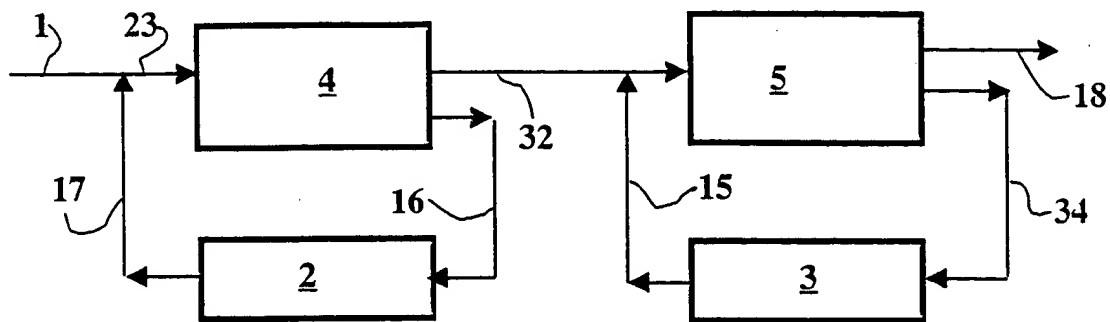


FIG.2.2C

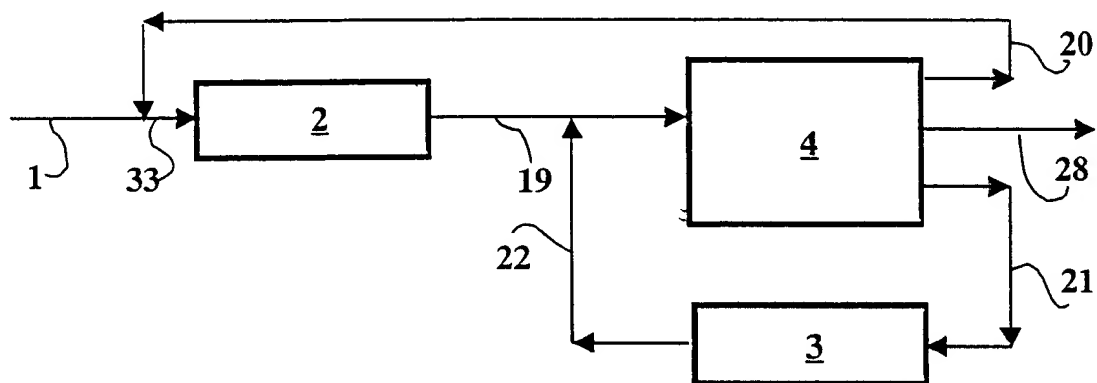


FIG.2.2D

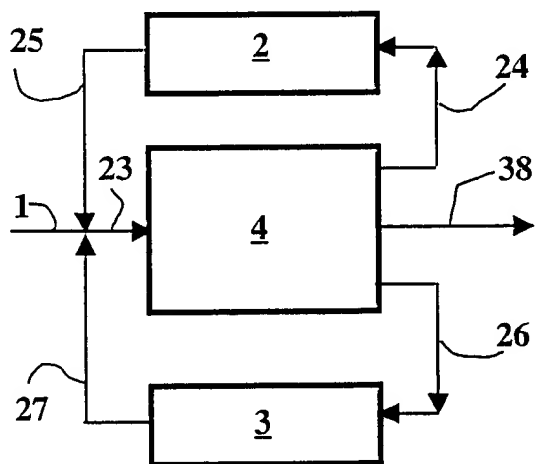


FIG.3

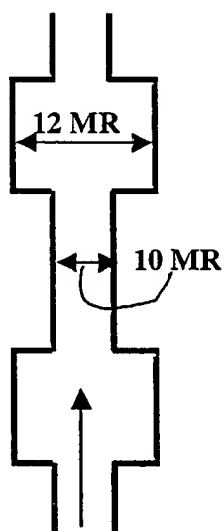


FIG.4

